

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung

- Glas aus Murano
- Silber
- Organische Solarzellen
- Ergebnisunsicherheit bestimmen
- Chemie-Handwerk:
Vom Kindergarten bis zum Abitur

Strukturaufklärung von Peptiden

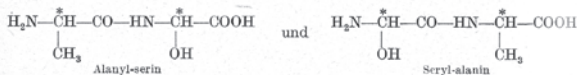
Von P. Lanz, Basel/Schweiz

Das wesentliche Bauprinzip der Eiweißstoffe, die amidartige Verknüpfung von Aminosäuren, ist schon lange bekannt. In den letzten sechs Jahrzehnten hat es daher auch nicht an Versuchen gefehlt, auf diese Weise aus Aminosäuren höhermolekulare Verbindungen, Peptide und Polypeptide aufzubauen.

Der entscheidende Fortschritt in der Peptidchemie, die gezielte Synthese von biologisch wichtigen Naturprodukten (z. B. Hormone oder Antibiotica) ist erst im letzten Jahrzehnt, speziell in jüngster Zeit möglich geworden, weil man dank einer enormen Entwicklung der eiweiß-analytischen Methoden endlich die genaue Struktur solcher Polypeptide aufklären konnte.

Isomeriemöglichkeiten bei Peptiden

Zwei verschiedene Aminosäuren können zwei isomere Dipeptide bilden, z. B. Alanin und Serin¹⁾:



Beide Aminosäuren weisen je ein asymmetrisches C-Atom (*) auf, von beiden Aminosäuren existieren somit je zwei räumlich verschieden aufgebaute Antipoden, die L- und D-Form. L- und D-Antipoden der Aminosäuren unterscheiden sich z. B. im Vorzeichen (nicht aber im Ausmaß) ihrer optischen Aktivität und im biologischen Verhalten.

Aus Alanin und Serin kann man daher die 8 folgenden isomeren Dipeptide aufbauen, welche sich voraussichtlich in irgendeiner Art biologisch voneinander unterscheiden:

- L-Alanyl-L-serin L-Seryl-L-alanin
- L-Alanyl-D-serin L-Seryl-D-alanin
- D-Alanyl-L-serin D-Seryl-L-alanin
- D-Alanyl-D-serin D-Seryl-D-alanin

Dazu gesellen sich noch die möglichen Racematkombinationen, welche jedoch nicht berücksichtigt werden sollen.

Bei der Synthese eines dieser 8 Dipeptide genügt es also nicht zu wissen, daß es aus Alanin und Serin aufgebaut ist, sondern man muß genau voraussagen können, in welcher Art diese beiden Aminosäuren miteinander verknüpft sind und welche Konfigurationskombination vorliegt. Andernfalls muß man alle 8 möglichen Dipeptide synthetisch herstellen und nachträglich durch biologische

¹⁾ Bei der Nennung eines Peptids erhält der Name der die Carboxyl-Gruppe zur Bindung beistehenden Aminosäure die Endung -yl.

Versuche ermitteln, bei welchen nun die genaue Reihenfolge der Bausteine und die richtige Konfiguration der einzelnen Aminosäuren vorliegt.

Diese Arbeit mag bei Dipeptiden noch relativ einfach erscheinen, obwohl sie selbst in diesem einfachen Fall viel Aufwand erfordert; bei Peptiden mit längerer Kette und einer größeren Zahl von Bausteinen wird sie infolge der vielen Isomeriemöglichkeiten zu einem aussichtslosen Unternehmen.

Setzen wir z. B. folgende einfache Bedingung fest:

Alle in einem Peptid vorkommenden Aminosäuren seien verschiedene Monoamino-monocarbonsäuren und jede einzelne weise nur ein asymmetrisches C-Atom auf, so zeigt die folgende Tabelle, wie selbst bei dieser Vereinfachung die Zahl der möglichen isomeren Peptide lawinenartig anwächst:

Anzahl verschiedener Monoamino-monocarbonsäuren mit je einem asymm. C-Atom	Anzahl der möglichen isomeren Peptide
2	8 Dipeptide
3	48 Tripeptide
4	384 Tetrapeptide
5	3 840 Pentapeptide
10	3 715 891 200 Dekapeptide

Bei Monoamino-dicarbonsäuren und Diamino-monocarbonsäuren sind infolge der zusätzlichen Carboxyl- bzw. Amino-Gruppe weitere Isomere möglich, ebenso bei Aminosäuren mit mehr als nur einem asymmetrischen C-Atom.

Einige Aminosäuren besitzen noch weitere funktionelle Gruppen in ihrem Molekül, die ebenfalls, wenn auch nicht amidartig, Bausteine eines Peptides verknüpfen können, so z. B. die alkoholische und phenolische Hydroxy-Gruppe oder auch die Sulfhydryl-Gruppe.

Daraus wird ersichtlich, wie enorm wichtig es ist, vor jeder Synthese eines komplizierteren Peptides den genauen Bauplan des Moleküls zu ermitteln, da man sich sonst hoffnungslos im Labyrinth der vielen Strukturmöglichkeiten verlieren würde.

F. Sanger und Mitarbeiter haben auf diesem Gebiet mit der Strukturaufklärung des Insulins Pionierarbeit geleistet und damit auch den Weg gewiesen, wie die Konstitution solch komplizierter Naturstoffe zu entziffern ist²⁾.

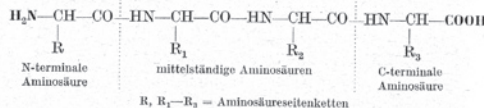
Nomenklatur

Ein Polypeptid besteht aus zahlreichen Aminosäuremolekülen, die unter sich amidartig über sogenannte Peptidbindungen verknüpft sind. Das folgende Formelschema zeigt, daß eine Peptidkette auf der einen Seite mit einer Carboxyl- und auf der anderen Seite mit einer Aminogruppe endet. Diejenige Aminosäure, welche die Peptidkette mit einer Aminogruppe beendet, nennt man

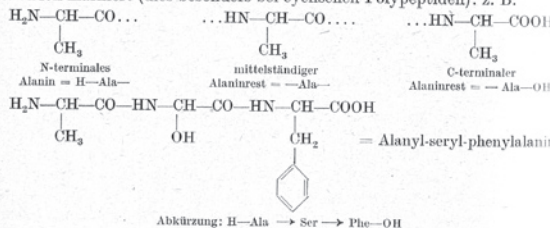
¹⁾ F. Sanger und E. O. P. Thompson, Biochem. J. 52, 111 [1952]; 53, 353, 366 [1953]; — F. Sanger, Nature [London] 171, 1025 [1953]; — H. Brown, F. Sanger und R. Kühni, Biochem. J. 60, 541, 556 [1955].

Die CLB hat in ihrer Berichterstattung immer wieder bewiesen, einen „guten Riecher“ für besonders aktuelle Themen zu haben. Ein Beispiel dafür ist dieser Artikel vom März 1953 über die Strukturaufklärung von Proteinen. Darin wurde deutlich auf die wegweisenden Arbeiten des britischen Biochemikers Frederick Sanger bei der Strukturaufklärung des Insulins hingewiesen (Seite 107 unten). Im Herbst desselben Jahres erhielt Sanger ungeteilt den Nobelpreis für Chemie, im Jahre 1980 dann noch einmal für seine Sequenzierungsarbeiten, da jedoch zusammen mit den beiden US-Amerikanern Paul Berg und Walter Gilbert. Im kommenden Jahr kann Sanger hoffentlich seinen 90. Geburtstag feiern. Peptide unterscheiden sich von Proteinen nur durch ihre Größe. Sie bestehen aus relativ kurzen Aminosäureketten mit bis zu ungefähr 100 Aminosäuren (Fortsetzung auf Umschlagseite 3).

N-terminale Aminosäure und diejenige, welche die Kette mit einer Carboxylgruppe abschließt, nennt man C-terminale Aminosäure. N- und C-terminale Aminosäure schließen die mittelständigen Aminosäuren ein:



Um bei Polypeptiden die überaus komplizierten Formelbilder zu vermeiden, kürzt man die einzelnen Aminosäurereste in der Regel mit den drei ersten Buchstaben ihres Namens ab. Die N-terminale Seite der Formel nimmt man auf die linke Seite. Die Richtung der Peptidbindung —CO—HN— wird mit einem Pfeil markiert (dies besonders bei cyclischen Polypeptiden): z. B.

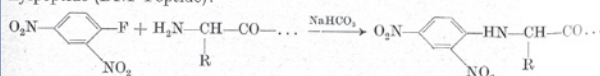


Die Zugehörigkeit zur L- oder D-Konfiguration der einzelnen Bausteine wird wie folgt dargestellt: z. B.



Markierung der N-terminalen Aminosäure

1-Fluor-2,4-dinitrobenzol kann mit freien Aminogruppen eines Peptides zur Reaktion gebracht werden³⁾. Es entstehen die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylpeptide (DNP-Peptide):



Diese DNP-Peptide sind gelbe Verbindungen, die sich meist mit Essigester extrahieren lassen, sofern die restliche Peptidkette nicht allzu lang ist.

³⁾ Vgl. zum Folgenden auch: G. Braunitzer, Angew. Chem. 69, 189 [1957], sowie auch F. Sanger, Biochem. J. 39, 507 [1945].

Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

in dieser CLB legt Prof. Wiskamp einen „Chemie-Handwerk-Kanon“ in fünf Stufen – vom Kindergarten bis zum Abitur – vor (Seite M4), um Experimentierfähigkeiten frühzeitig zu entdecken, zu entwickeln und zu fördern. Manche



Jugendliche müssen dazu nicht extra animiert werden, so zum Beispiel die Bewerber für den Wettbewerb „Jugend forscht“. Auch die CLB hat seit vielen Jahren immer wieder Beiträge der jungen Forscher veröffentlicht, sofern sie thematisch in die CLB passten. Ich freue mich, jetzt die vage Ankündigung des Dezember-Editorials (...die Jugendarbeit weiter stärken...) konkretisieren zu können: Unser kleiner Verlag wird jetzt auch die „Junge Wissenschaft“ herausgeben (siehe Anzeige Seite 38). Es handelt sich dabei um die einzige Zeitschrift in Europa (die es auch schon in englischer Ausführung gab und eventuell wieder geben wird), die begutachtete Beiträge junger Forscher – häufig Jugend forscht-Teilnehmer – veröffentlicht. Das Kuratorium dieser Zeitschrift, die bereits im 22. Jahrgang erscheinen wird, setzt sich aus herausragenden Persönlichkeiten aus Wissenschaft und Gesellschaft zusammen; so gehören zwei Nobelpreisträger und der Präsident der PTB dazu. Erfunden hat die „Junge Wissenschaft“ Professor Paul Dobrinski, der jedoch freimütig zugibt, Mitte der 80er Jahre dazu von der amerikanischen Zeitschrift „base“ inspiriert worden zu sein ;-)

Der Gründungsherausgeber ist nach wie vor aktiv. Die CLB kennt er seit langem und hat sich nun für uns als verlegerische Partner entschlossen. Ich freue mich auf die neue Aufgabe!

Besonders interessant dabei ist die Verbindung zu dem Wettbewerb „Jugend lehrt“, den ich mit der CLB initiiert habe. Zwar muss man mittlerweile auch bei Wettbewerben um die Köpfe der Schüler kämpfen, aber zwei Teilnehmer werden sich auf der InCom/LifeCom in Düsseldorf Mitte März vorstellen – und zeigen, wie der Wettbewerb aussehen kann. Ich bin überzeugt: Unsere Jugend hat das Potenzial, sich dem internationalen Leistungsmessen zu stellen, aber man muss sie teilweise auch motivieren. Mit der „Jungen Wissenschaft“ sollte dies nun – zusammen mit der CLB – umso besser gehen.

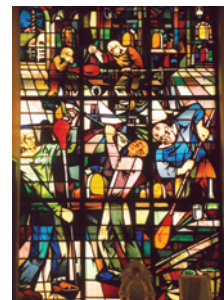
Das Stichwort fiel schon: Natürlich freue ich mich auch noch auf die andere neue Aufgabe, die Durchführung der InCom/LifeCom im März. Sehen Sie sich dazu das aktuelle Programm auf www.lifecom.de oder www.incom-symposium.de an. Ich denke, es gibt eine Menge attraktiver Vorträge und ebenso eine Menge industrieller Aussteller mit neuen Geräten und Dienstleistungen, für die es sich lohnt zu kommen – ganz abgesehen von den zwei unterhaltsamen Abendprogrammen!

Ihr

INHALT

Aufsätze

Silber und Silberverbindungen Im Zeichen des zu- und abnehmenden Mondes _____	8
Venetianisches Glas aus Murano Geheime Produktion auf der Insel unter Androhung der Todesstrafe __	16
Atomspektrometrische Elementanalytik Bestimmung der Ergebnisunsicherheit nach DEV A0-4 _____	21
Organische Solarzellen Langfristig von der Nische in den Markt _____	27



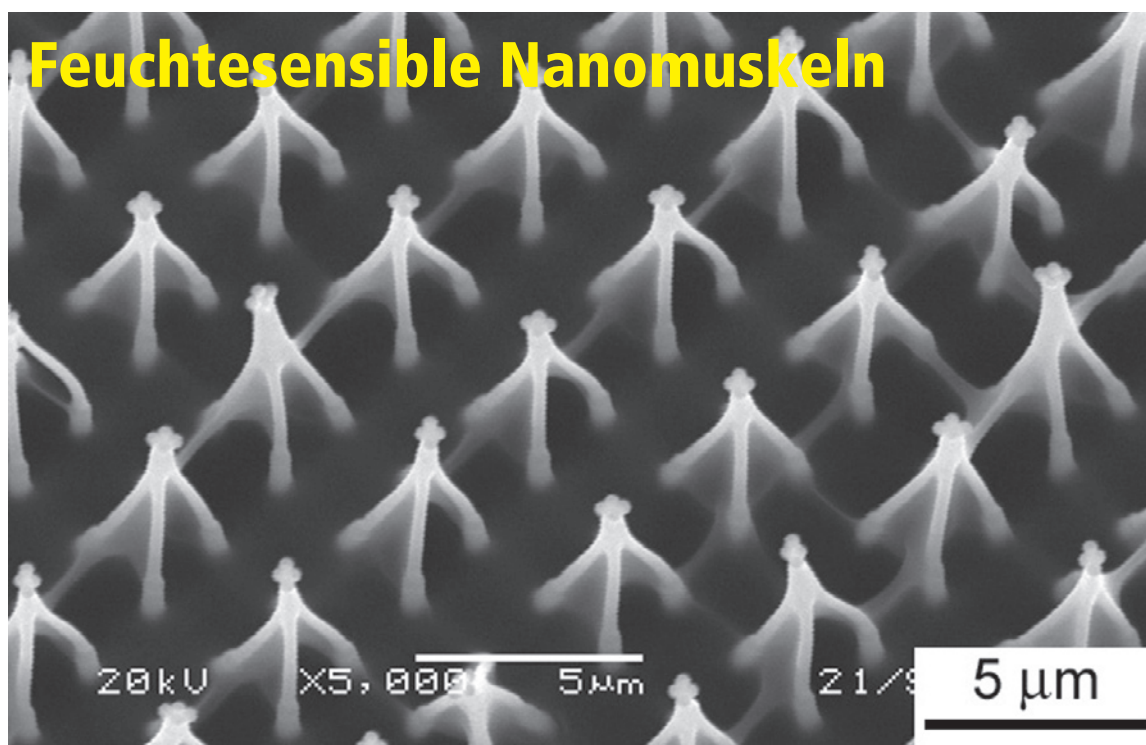
Zum Titelbild:
Dies Fenster zeigt Szenen aus mittelalterlicher Glasbläserarbeit (siehe dazu den Artikel ab Seite 16; Foto: Schwedt).

Rubriken

Editorial _____	1
Impressum _____	3
F & E im Bild _____	3
Unternehmen _____	4
Personalien _____	6
Förderungen / Preise _____	7
Umschau	
Strahlentherapie gegen Krebs: „Kollateralschäden vermindern“ _____	32
Grundlagen _____	34
Literatur _____	37
Bezugsquellenverzeichnis _____	39

CLB-Memory

Nationale Referenzlaboratorien Ein wichtiges Instrument im Verbraucherschutz _____	M1
Reinigen von Laborgeräten Chemisch durchaus lehrreich _____	M3
Ein Chemie-Handwerk-Kanon in fünf Stufen Vom Kindergarten bis zum Abitur _____	M4
Qualitative Analyse – Trennungsgänge Schwefelwasserstoffgruppe (Standardtrennungsgang) _____	M8



Aus einer Kooperation von Wissenschaftlern des Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam und der amerikanischen Bell Laboratories gingen jetzt neuartige Werkstoffe hervor, hydrogel high-aspect-ratio rigid structures (HAIRS). Es sind Hybridsysteme aus nanometergroßen Siliziumnadeln und einem Hydrogel. Durch die Kombination steifer und unflexibler Körper, der Siliziumnadeln, mit elastischen und weichen Verbindungselementen entsteht ein „aktiver“ Werkstoff: Je nach Luftfeuchtigkeit verändert das Gel seine Oberfläche – es schrumpft oder es schwillt an. Dadurch verändert sich die Orientierung der Siliziumnadeln. Es gibt zwei unterschiedliche Werkstoffe: HAIRS-1 und HAIRS-2. Bei HAIRS-1 sind die Siliziumnadeln im Gel verteilt und parallel ausgerichtet. Schrumpft das Gel zusammen, zieht es an den Siliziumnadeln und kippt sie zur Seite. Das Material verhält sich wie ein künstlicher Muskel. Bei HAIRS-2 sind die Siliziumnadeln nur in das Gel eingebettet, dagegen sind bei HAIRS-2 die Nadeln zusätzlich fest auf einer Siliziumoberfläche verankert, mit folgender Auswirkung: Die Siliziumnadeln können bei HAIRS-2 nicht kippen, wenn das Gel schrumpft. Bei HAIRS-2 müssen sich die Nadeln verbiegen – jeweils vier der benachbarten Nadeln biegen sich aufeinander zu und bilden einen vierarmigen Greifer (Bild: MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung).

Impressum

CLB
Chemie in Labor und Biotechnik

Verlag:
Agentur & Verlag Rubikon
für technische und wissenschaftliche
Fachinformation – Rolf Kickuth
Anschrift:

CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Deutschland
E-Mail: redaktion@clb.de

Gründungsherausgeber:
Dr. Dr. h.c. Wilhelm Foerst (†)
Prof. Dr. Wilhelm Fresenius (†)

Herausgeber:
Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf
Prof. Dr. K. Kleinerhans, Düsseldorf
Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß, Duisburg
Prof. Dr. J. Schram, Krefeld
Prof. Dr. Georg Schwedt,
Clausthal-Zellerfeld
Dr. Wolfgang Schulz, Stuttgart
Prof. Dr. G. Werner, Leipzig.

Redaktion:
Rolf Kickuth (RK, verantwortlich);
E-Mail: kickuth@clb.de,
Dr. Maren Bulmahn (MB, CLB-Memory,
E-Mail: bulmahn@clb.de),
Dr. Christiane Soiné-Stark
(CS, E-Mail: stark@clb.de).

Ständige Mitarbeiter:
Ans de Bruin (Grafik), Heidelberg; Werner
Günther, Düsseldorf; Prof. Dr. Wolfgang
Hasenpusch, Hanau;
Dr. Mechthild Kässer, Diekhöfen; PD Dr.
Röbke Wünschiers, Köln.

VBTA-Verbandsmitteilungen:
Thomas Wittling,
Raiffeisenstraße 41, 86420 Diedorf
Telefon (0821)327-2330
Fax (08 23 8) 96 48 50
E-Mail: info@vbta.de

Anzeigenservice:
Natalia Khilian
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Telefon (0 62 23) 97 07 43
Fax (0 62 23) 97 07 41
E-Mail: anzeigen@clb.de

Abonnementbetreuung:
Natalia Khilian
E-Mail: service@clb.de

Layout und Satz:
Agentur & Verlag Rubikon
Druck: Printec Offset, Ochshäuser Straße
45, 34123 Kassel

CLB erscheint monatlich.

Bezugspreise:
CLB Chemie in Labor und Biotechnik mit
der Beilage „CLB-MEMORY“. Einzelheft
– außerhalb des Abonnements – 8,60
Euro, im persönlichen Abonnement jähr-
lich 87 Euro zuzüglich Versandkosten;
ermäßigter Preis für Schüler, Studenten
und Auszubildende (nur gegen Vor-
lage der Bescheinigung) jährlich 67,10
Euro zuzüglich Versandkosten, inkl. 7%
MWSt. Ausland sowie Firmenabonne-
ments (Staffelpreisliste nach Anzahl) auf
Anfrage. Bezug durch den Buchhandel
und den Verlag. Das Abonnement ver-
längert sich jeweils um ein weiteres Jahr,
falls nicht 8 Wochen vor Ende des Be-
zugsjahres Kündigung erfolgt.

Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder
des VBTA, des VCO sowie des VDC erhal-
ten die CLB zu Sonderkonditionen.

Anzeigenpreisliste:
Nr. 46 vom 01. 12. 2006.

Bei Nichterscheinen durch Streiks oder
Störung durch höhere Gewalt besteht kein
Anspruch auf Lieferung.

Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen
einzelnen Beiträge und Abbildungen sind
urheberrechtlich geschützt. Jede Verwer-
tung außerhalb der engen Grenzen des
Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustim-
mung des Verlags unzulässig und straf-
bar.

Für die Rückgabe unverlangt eingesand-
ter Buchbesprechungs-exemplare kann
keinerlei Gewähr übernommen werden.

ISSN 0943-6677



NACHRICHTEN & NOTIZEN

MediGene und Sanofi Pasteur haben eine Forschungsk Kooperation zur Entwicklung monoklonaler T-Zell Rezeptoren (mTCR) vereinbart. Tests mit mTCR-Technologie werden für die Validierung von Impfstoffen verwendet.

Shimadzu hat sein Deutschland-Geschäft in eine eigenständige GmbH überführt. Damit passt sich Deutschland in die europaweit praktizierte Shimadzu-Struktur ein, die unabhängige Gesellschaften in den jeweiligen Ländern vorsieht. Insgesamt gehören 60 Mitarbeiter zur Deutschland GmbH mit Sitz in Duisburg, die zum größten Teil vor Ort in regionalen technischen Büros in Berlin, München, Hannover, Jena, Darmstadt und Düsseldorf tätig sind.

3i erwirbt für 315 Millionen Euro einen Mehrheitsanteil an dem pan-europäischen Spezialchemievertrieb Azelis. Das Azelis-Management bleibt am Unternehmen beteiligt. Im Zuge der Transaktion hat 3i den Experten Andrew H. Simon als Chairman sowie 3i Partner Lorenzo Salieri als Beirat in den Azelis-Vorstand bestellt.

ProMinent Dosiertechnik GmbH und Eka Chemicals, Inc. gaben den Abschluss einer Kooperation bekannt, in der Eka ProMinent die Lizenz erteilt, unter Verwendung der von Eka patentierten Purate Technik Chlordioxid-Generatoren herzustellen und zu vertreiben. Diese Technik basiert auf der Reduktion von Natriumchlorat zur Herstellung von Chlordioxid und ist, verglichen mit bestehenden Natriumchloritprozessen, kostengünstiger. Eka Chemicals ist mit 2900 Angestellten in 30 Ländern eine Geschäftssparte innerhalb von Akzo Nobel.

Die Sartorius AG hat sämtliche Anteile an der Toha Plast GmbH übernommen. Die Toha Plast GmbH in Göttingen entwickelt und fertigt Kunststoffkomponenten für die Branchen Medizin und Biotechnologie und ist langjähriger Zulieferer und Entwicklungspartner von Sartorius im Bereich der Kunststofftechnologie.

Die Epigenomics AG kooperiert im R&D Bereich mit dem amerikanischen Biomedizin-Unternehmen Centocor Inc., um potentielle Biomarker für die Onkologie zu identifizieren. Epigenomics nutzt seine eigene Differential Methylation Hybridization (DMH) Plattform für die Erstellung von DNA-Methylierungsprofilen. Centocor ist der vierte R&D Partner für die DMH Technik.

Euroscreen SA, Hersteller von GPCR-Produkten und Serviceprovider für die life sciences Industrie, hat für 14 Millionen Euro seine Euroscreen Products S.A. Tochtergesellschaft an PerkinElmer Inc. verkauft. Euroscreen darf weiterhin alle Zelllinien, Membranen und die AequoScreen Technik für sich nutzen.

Lion Bioscience AG ist jetzt Syngis Pharma AG. Diese Umfirmierung war der letzte Schritt in der Etablierung eines neuen Pharmaunternehmens. Es entwickelt jetzt Medikamente für Erkrankungen des zentralen Nervensystems. Die ehemalige Lion Bioscience AG wurde mit Unterstützung des SAP-Mitgründers Dietmar Hopp wiederbelebt.

Mittelständische Unternehmen Töchter benachteiligt

Wenn es darum geht, ob Töchter oder Söhne die Nachfolge in mittelständischen Unternehmen antreten, gibt es erhebliche Unterschiede: Frauen besetzen häufig Bereiche wie Personal oder Unternehmenspolitik und sind seltener in der Führung des operativen Geschäfts zu finden. Weshalb begrenzen Väter die Verantwortung ihrer Töchter?

Sicher ist, dass traditionelle Vorbehalte gegen Frauen an der Unternehmensspitze grundlos sind: Selbst in Branchen, die von Männern dominiert werden, setzen sie sich erfolgreich durch, wenn sie ihre Chance bekommen. Über die Ergebnisse ihrer im Auftrag des Bundesministeriums für Familie, Senioren, Frauen und Jugend erstellten Studie berichteten jetzt Rolf Haubl, Professor für Soziologie und psychoanalytische Sozialpsychologie, und die Diplom-Ökonomin Bettina Daser.

Danach resultiert die Mehrzahl der Konflikte aus dem Fortbestehen patriarchaler Familienstrukturen. Widerstände beim Generationswechsel können so groß sein, dass das vorhandene Potenzial der Frauen zum Schaden des Unternehmens nicht genutzt wird. Gelangen Töchter in die Geschäftsleitung, dann häufig nur deshalb, weil „Not am Mann“ ist: Krankheit oder Tod des Vaters, fehlende Söhne oder Söhne, die sich verweigern. Ansonsten haben Töchter dann die besten Chancen, wenn die Position in der Geschäftsleitung in Konkurrenz mit Brüdern oder anderen männlichen Verwandten leistungsgerecht besetzt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchung beruhen auf einer aufwändigen interpretativen Auswertung von 53 mehrstündigen themenzentrierten Interviews mit Töchtern, die in mittelständischen Familienunternehmen erfolgreich die Geschäftsleitung übernommen

haben oder an einer angestrebten Übernahme gescheitert sind. In den Interviews wurde deutlich, dass die Frauen, die ihren Anspruch auf Nachfolge nicht durchsetzen konnten, über eine ebenso gute berufliche Qualifikation wie die erfolgreichen Nachfolgerinnen verfügen. Dass sie nicht aufgrund mangelnder beruflicher Qualifikationen scheitern, zeigt sich unter anderem daran, dass sie außerhalb des Unternehmens ihrer Familie sehr wohl Karriere machen. Generell gewannen Haubl und Daser den Eindruck, dass es Frauen oft leichter fällt, ein eigenes Unternehmen zu gründen, als das ihrer Eltern zu übernehmen. „Scheitern sie an der Nachfolge, dann in der Regel an der unterschätzten oder sogar unbewussten emotionalen Dynamik innerfamiliärer Konflikte, die nicht beigelegt werden konnten“, konstatiert Bettina Daser.

Haubl und Daser haben nun vor, aus den Erkenntnissen der Studie gezielte Beratungskonzepte zu entwickeln. Dazu Haubl: „Die Ergebnisse können helfen, die Beratung von Familienunternehmen auch über eine konkrete Frauenförderung hinaus zu optimieren. Eine wissenschaftlich fundierte Beratung, die nicht nur die üblichen betriebswirtschaftlichen sowie steuer- und erbschaftsrechtliche Fragen behandelt, sondern auch die erforderliche Sensibilität für die Familiendynamik von Unternehmerfamilien aufbringt, kann maßgeblich dazu beitragen, den Generationswechsel zu sichern.“ Diese Aufgabe verlangt entsprechend geschulte Beraterinnen und Berater, von denen es bislang zu wenige gibt. Deshalb arbeitet das Sigmund-Freud-Institut jetzt an einem Schulungsprogramm, das die Kompetenz von Beraterinnen und Beratern verbessern und die Beratungsresistenz von mittelständischen Familienunternehmen verringern soll.

Cytonet GmbH & Co. KG ausgezeichnet für neues Lebermedikament Innovationspreis der Deutschen Wirtschaft

Das Biotech-Unternehmen Cytonet GmbH & Co. KG mit Sitz in Weinheim ist Gewinner des 27. Innovationspreises der Deutschen Wirtschaft im Bereich der Start-Up-Firmen. Ausgezeichnet wurde die Entwicklung eines Medikamentes aus vitalen menschlichen Leberzellen, mit dem künftig auf eine schwierige Organtransplantation verzichtet werden könnte.

Bundeswirtschaftsminister Michael Glos nahm die Ehrung am 20. Januar 2007 vor.

Das neue Medikament schaffe völlig neue Möglichkeiten für Patienten mit Lebererkrankungen, betonte Dr. Wolfgang Rüdinger, zusammen mit Michael J. Deissner, einer der beiden Geschäftsführer des Unternehmens. Insbesondere bei akutem Leberversagen und für Neugeborene mit Stoffwechselerkrankungen, die zu irreparablen geistigen Behinderungen führen können, bietet das Präparat eine Alternative zu schwierigen operativen Eingriffen.

Der Arzt setzt lediglich einen Katheter und injiziert das Leberzell-Medikament mit der Spritze. Internationale Zulassungsstudien der Phase III seien angelaufen. An diesen Studien beteiligen sich renommierte Kliniken wie die Medizinische Hochschule Hannover, die Universitätsklinik Heidelberg und die Berliner Charité. International wird Cytonet von Kliniken in Barcelona, London, Paris, Brüssel, Turin, Graz und Budapest unterstützt. Mit ersten Ergebnissen rechnet das Unternehmen noch im Verlauf dieses Jahres.

Für Deissner ist die klare Fokussierung des Unternehmens ein Baustein des Erfolgs. Im Mittelpunkt der Arbeiten von Cytonet stehen Lösungen zur Heilung schwerster, lebensbedrohlicher Erkrankungen durch den Einsatz menschlicher Zellen. Das Prinzip, das man sich gesetzt habe, sei es, Leben zu retten. Die Zusammenarbeit mit internationalen Kliniken sei hierbei ein ganz wesentlicher Faktor. Um

die Internationalisierung voran zu treiben, setze man ebenfalls auf strategische Partnerschaften. So mache die vor kurzem unterzeichnete Kooperationsvereinbarung mit der Vesta Therapeutics Inc. in Durham, North Carolina, USA, beide Unternehmen zu den führenden Anbietern im Bereich der Leberzelltherapie weltweit.

Der Gewinn des Innovationspreises stärkt nach Deissners Ansicht auch die Metropol- und Bioregion Rhein-Neckar. Dabei sei es für das Unternehmen, so Deissner weiter, auch von unschätzbarem Wert, dass sich mit SAP-Mitgründer Dietmar Hopp einer der bekanntesten Unternehmer der Region nicht nur finanziell, sondern auch mit seinem großen Erfahrungshintergrund bei Cytonet engagierte. Die Zukunft: Mit der Fortentwicklung des Cytonet-Verfahrens für adulte Stammzellen, die in „unbegrenzter“ Menge vermehrt werden könnten, wäre die Abhängigkeit von Spenderorganen nicht mehr vorhanden.

Degussa startet neues Projekthaus

Die Degussa GmbH hat ihr neues Projekthaus Functional Films & Surfaces in Hanau-Wolfgang gestartet.

Drei Jahre lang werden rund 20 Mitarbeiter dort an der Veredelung von Polymerfolien und -halbzeugen durch nano- und mikroskalierte Oberflächenbeschichtungen arbeiten. Mit den innovativen Produkten sollen wirtschaftlich attraktive Märkte, beispielsweise Flachbildschirme und Photovoltaik, erschlossen werden. Bis Ende 2009 sollen für mehrere Anwendungen bestimmte Prototypen entwickelt werden, die dann von den beteiligten Degussa-Geschäftsbereichen innerhalb kurzer Zeit zur Marktreife gebracht werden sollen.

Cognis-Kommunikation erfolgreich

Acht Preise eingeheimst

Der Spezialchemiehersteller Cognis ist gleich bei drei Wettbewerben mit insgesamt acht Preisen für seine Kommunikation ausgezeichnet worden.

Bei den Spotlight Awards der League of American Communication Professionals (LACP) in Kalifornien wurde die Image-Broschüre „A day in the life“ sowohl mit Platin in der Kategorie „Most Creative“ als auch mit Gold in der Gesamtbewertung prämiert. Der Geschäfts- und der Nachhaltigkeitsbericht 2005 wurden mit Silber bedacht. Auch die Marketing-Kampagne „Feelosophy“ erhielt mehrere Preise: Die Anzeigenkampagne wurde von der LACP mit Gold, die Kompetenzbroschüre mit Silber ausgezeichnet. Bei den

Galaxy Awards in New York erhielt die Anzeigenserie zudem Gold, bei den Ad-Q Awards den Leserpreis der Fachzeitschrift „Happi“.

„Die Preise und Ehrungen bestätigen unseren Anspruch, dass auch Werbung für Produkte und Konzepte der Spezialchemie auffällig, emotional und originell gestaltet werden können“, sagt Peter Wallscheid, Leiter Werbung und Marketingkommunikation.

Cognis ist ein weltweiter Anbieter von Produkten der Spezialchemie und von Inhaltsstoffen für Nahrungsmittel. Das Unternehmen beschäftigt rund 8.000 Mitarbeiter und verfügt über Produktionsstätten und Servicecenter in 30 Ländern.

ALLWEILER Der Dipl.-Ing. (Maschinenbau) **Dr. Michael Matros** (41) ist Vorstandsmitglied der Allweiler AG in Radolfzell sowie Senior Vice President und General Manager bei der Muttergesellschaft Colfax Corp. (Richmond, USA) geworden. Er ist für den gesamten Unternehmensbereich Schraubenspindel- und Kreiselpumpen verantwortlich. **Frank Kirchner** ist als Finanz-Vorstand wie bisher für alle kaufmännischen Belange verantwortlich.

BAYER Der Ingenieur **Patrick Thomas** (49) ist Vorstandsvorsitzender der Bayer MaterialScience AG geworden, und damit Nachfolger von Dr. H. Noerenberg. Thomas trat nach kurzer Tätigkeit als Unternehmensberater für Private-Equity-Firmen im Industriesektor in die Dienste von Bayer MaterialScience ein. Außerdem ist er Vorstandsvorsitzender des Oxford University Business Economics Programme (OUBEP) und Dozent beim Windsor Leadership Trust.

CAESAR Seit dem 1. Januar 2007 sind zwei Max-Planck-Direktoren kommissarisch für das Forschungszentrum caesar (center of advanced european studies and research) in Bonn verantwortlich. Für die Phase der Umstrukturierung wird der Chemiker **Prof. Herbert Waldmann**, Direktor am Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie in Dortmund, die geschäftsführende wissenschaftliche Leitung übernehmen. Dabei erhält er Unterstützung vom Physiker **Prof. Erwin Neher**, dem Medizin-Nobelpreisträger des Jahres 1991 und Direktor am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Kaufmännischer Vorstand bleibt Dr. Hartwig Bechte. Den Vorsitz im Stiftungsrat übernimmt Prof. Peter Gruss, Präsident der MPG.

DECHEMA Der Chemiker **Dr. rer. nat. Kurt Wagemann** (47), Leiter der Abteilung Forschungsförderung und Tagungen, wurde zum stellvertretenden Geschäftsführer der DECHEMA Gesellschaft



für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. berufen. Geschäftsführer ist seit 1992 Prof. Dr. Gerhard Kreysa. Weiterhin wurde Kurt Wagemann die Leitung der Geschäftsstelle für ProcessNet übertragen.

DFG Prof. Matissek, Direktor des Lebensmittelchemischen Instituts des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie, Köln, wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die nächsten 3 Jahre in die Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln (SKLM) wiederberufen.

EPIGENOMICS AG Der Däne **Geert Walther Nygaard** (46) wird der neue Chief Executive Officer (CEO) der Epigenomics AG. Das Unternehmen entwickelt diagnostische Krebs-Frühtests.

HENKEL Kasper Rorsted (44), Mitglied der Geschäftsführung und für den Unternehmensbereich Personal/Einkauf/Informationstechnologien/Infrastruktur Services verantwortlich, wurde zum Stellvertretenden Vorsitzenden der Geschäftsführung ernannt. Im April 2008 wird Rorsted zum Vorsitzenden der Geschäftsführung bestellt werden, als Nachfolger für Prof. Dr. U. Lehner.

SANOFI-AVENTIS Dr. Marc Cluzel (51) wurde zum Senior Vice President, Science and Medical Affairs, ernannt. Er löst Gérard le Fur ab, der zum Chief Executive Officer von sanofi-aventis berufen wurde. **Dr. Sol Rajfer** wurde zum Senior Vice President, Deputy of the Senior Vice President Science and Medical Affairs, ernannt. **Dr. Jean-Philippe Santoni** ist nun Senior Vice President, International Development. Er tritt die Nachfolge von Marc Cluzel an und wird die weltwei-

ten Entwicklungsaktivitäten leiten. **Dr. Kazuji Tawara** wurde Vice President, Scientific Affairs Japan.

SPECTARIS Thomas Krieger (35) ist neuer Pressesprecher des Deutschen Industrieverbandes für optische, medizinische und mechatronische Technologien e.V. (SPECTARIS).

VDE Prof. Dr. Josef A. Nossek (59), Ordinarius für Netzwerktheorie und Signalverarbeitung der TU München, ist neuer Präsident des Verbands der Elektro- und Informationstechnik (VDE). Als Nachfolger von Dipl.-Ing. Michael Stadler steht Nossek jetzt für zwei Jahre an der Spitze des 34 000 Mitglieder starken VDE. Zum stellvertretenden VDE-Präsidenten wurde Dr.-Ing. Joachim Schneider, Vorstandsmitglied der ABB AG, gewählt.

EHRUNGEN

Der Materialforschungsverbund Dresden (MFD) und das „European Center for Micro- and Nanoreliability“ (EUCEMAN) verliehen den **Barkhausen-Award** an **Dr. Rudolf Schäfer**, wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung IFW Dresden. Schäfer hat mit seinen Untersuchungen irreversibler Magnetisierungsprozesse die Grundlagen für verschiedene technische Anwendungen geschaffen. Dazu gehören auch magnetische Speichersysteme und die Kerne elektrischer Maschinen. Der Barkhausen-Award prämiert Ergebnisse der angewandten Forschung und Entwicklung auf dem Grenzgebiet von Physik, Materialwissenschaft und Elektrotechnik. Das Preisgeld in Höhe von 10 000 Euro stifteten gemeinsam die Firmen Fries Research & Technology, arxes InformationsDesign und HTS.

Die Neurobiologin **Prof. Dr. Magdalena Götz** (44) (GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit und Ludwig-Maximilians-Universität München) wurde von der Bayer AG in Leverkusen mit dem „**Familie-Hansen-Preis**“ für besondere Leistungen in Biologie und Medizin geehrt. Die Direktorin des GSF-Instituts für Stammzellforschung erhält die mit 50 000 Euro dotierte Auszeichnung für die Erkenntnis, dass radiale Gliazellen nicht endgültig ausdifferenzierte Stützzellen darstellen, sondern dass sich diese Zellen zu ihrerseits hochdifferenzierten Neuronen entwickeln können und die für Stammzellen charakteristische Selbsterneuerung aufweisen. Die Erkenntnisse schufen neue therapeutische Ansätze bei Gehirnverletzungen und -erkrankungen. Ihre Arbeiten sind wegweisend für die Versuche, die zielgerichtete Differenzierung von Stammzellen zu lenken und damit eines der zentralen Probleme der angewandten Stammzellforschung zu lösen.

Der israelische „**Wolf Prize**“ geht dieses Jahr an **Prof. Peter Grünberg** vom Forschungszentrum Jülich. Zusammen mit **Prof. Albert Fert** von der Université Paris-Sud teilt er sich das Preisgeld von etwa 100 000 Euro in der Kategorie Physik. Überreicht wird der Preis im Mai in der Knesset vom israelischen Präsidenten. Die beiden Festkörperphysiker entdeckten den Riesenmagnetowiderstand. Dank dieses Effekts gelang in den 90er-Jahren der Durchbruch zu Giga-Byte-Festplatten. Grünbergs Arbeiten legten den Grundstein für den Bereich Spintronik, der sich den quantenmechanischen Spin der Elektronen für die Mikro- und Nanoelektronik nutzbar macht. Mit derselben Begründung erhielten die beiden Forscher den mit 350 000 Euro dotierten **Japan Prize 2007** in der Kategorie „Innovationen durch Grundlagenforschung“. Überreicht wird der Preis im April vom Japanischen Kaiser Akihito.

Forschungspreis der Wille-Stiftung

Die Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf vergibt im Auftrag und aus Mitteln der Dr.-Günther- und Imme-Wille-Stiftung für das Jahr 2007 den mit 10 000 Euro dotierten Forschungspreis der gleichnamigen Stiftung. Der Preis wird ausgeschrieben für Forschungsleistungen auf dem Gesamtgebiet der Lebenswissenschaften unter Einschluss klinisch-wissenschaftlicher, medizinisch-experimenteller, naturwissenschaftlicher und heilkundebezogener kultur- und geisteswissenschaftlicher Arbeiten. Eingereichte Arbeiten sollen möglichst aktuelle Publikationen sein, die nicht älter als zwei Jahre sind. Die Bewerbungen müssen bis spätestens **1. Juni 2007** beim Rektor der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, Universitätsstraße 1, Gebäude 16.11, 40225 Düsseldorf, eingegangen sein.

Lebensmittel-Verpackungen

Das Cofresco Institute schreibt den Forschungspreis für innovative Projekte im Bereich Lebensmittelverpackungen im Haushalt für alle europäischen Forscher und Forschungslaboratorien aus. Es werden neue Ideen oder Konzepte prämiert, die dem Konsumenten bei der Handhabung von Lebensmitteln im Haushalt mindestens einen der folgenden Vorteile bieten: Längere Haltbarkeit der Lebensmittel, einfachere Zubereitung der Lebensmittel, umweltfreundliche Lösungskonzepte oder Materialien, um die Lebensmittel länger aufbewahren zu können und sicherere oder gesündere Aufbewahrung der Lebensmittel. Ein bis drei Projekte werden schließlich mit insgesamt 100 000 Euro finanziell unterstützt. Ausführliche Informationen sind unter www.cofrescoinstitute.com abrufbar. Bis zum **15. Februar 2007** können Bewerbungen an das „Cofresco Institute, Martin Rogall, Melittastr.17, D-32427 Minden, Deutschland“ gesendet werden.

Optische Technik

Wissenschaftler aus Forschung und Industrie können sich mit Projekten aus dem Bereich Optische Technologien für den Kaiser-Friedrich-Forschungspreis 2007 bewerben. Diesjähriger Themenschwerpunkt ist „Photonenquellen & -Systeme“. Im Fokus stehen die Entwicklung neuer, und die Optimierung bestehender Photonquellen, die bereits Möglichkeiten der praktischen und/oder industriellen Verwertbarkeit aufzeigen. Bewerbungsschluss ist der **15. März 2007**. Am 15. Mai 2007 wird die Entscheidung im Rahmen des InnovationsForum Photonik in Goslar bekannt gegeben. Gemeinsam mit der TU Clausthal organisiert PhotonicNet, das niedersächsische Kompetenznetz für Optische Technologien, die Ausschreibung und Verleihung des Kaiser-Friedrich-Forschungspreises. Der Preis wird seit 2003 von der Stöbich Brandschutz GmbH in Goslar an Wissenschaftler oder Forscherteams verliehen und ist mit 15 000 Euro dotiert. Näheres unter www.photonicnet.de.

Niedersächsischer Wissenschaftspreis

Der Niedersächsische Minister für Wissenschaft und Kultur Lutz Stratmann verleiht erstmals im Wintersemester 2007/2008 den Wissenschaftspreis des Landes Niedersachsen. Mit dem Preis sollen neben wissenschaftlichen Leistungen auch innovative Formen der Kooperation zwischen zwei oder mehreren niedersächsischen Hochschulen ausgezeichnet werden. Der Preis wird an einen Wissenschaftler und einen Nachwuchswissenschaftler verliehen und ist mit jeweils 30 000 Euro dotiert. Außerdem werden noch zehn Studierende in Bachelor- oder Masterstudiengängen mit jeweils 1000 Euro ausgezeichnet. Die niedersächsischen Hochschulen können entsprechende Vorschläge bis zum **15. April 2007** einreichen.

Im Zeichen des zu- und abnehmenden Mondes

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

Silber gehört zusammen mit Gold (siehe CLB 08/2006) zu den ersten metallischen Werkstoffen der frühgeschichtlichen Menschheit. Funde belegen, dass schon vor mehr als 3000 Jahren das Silber in Ägypten und im Zweistromland für Schmuck und Gerätschaften Verwendung fand. Nach einigen Bedarfsbergen und -tälern steht das glänzende Edelmetall heute strahlender da als je zuvor. Neue Anwendungen und spekulative Hortungen trieben den Silberpreis in den letzten Monaten zu neuen Höchstwerten am internationalen Metallmarkt. Mit dem Silber ist jedoch auch eine interessante und vielseitige Chemie verbunden, deren Nutzen kurz skizziert werden soll. Neben den Kursschwankungen und Eigenschaften des Metalls soll auch das Silbernitrat mit einigen seiner zahlreichen Folgeprodukten aufgezeigt werden. Dass Silberverbindungen zum Teil auch unerwartete Gefahren mit sich bringen, darf in den Gefährdungsbeurteilungen und entsprechenden Unterweisungen der Mitarbeiter nicht fehlen.

Die wechselvolle Geschichte des Silbers

Die ersten Gebrauchsgegenstände aus Silber entdeckten Archäologen in Grabfunden ägyptischer Pharaonengräber sowie im Gebiet zwischen Euphrat und Tigris mit einem Alter von sieben Jahrtausenden. Schmuck und Gebrauchsgegenstände aus Spanien sind seit 1600 v. Chr. bekannt. Erst tausend Jahre später bauten die Griechen ihr Silber bergmännisch ab. Wenige Jahrzehnte vor Christi gelang es, auch ärmere Silbervorkommen mit Hilfe des Blei-Treibprozesses zu raffinieren, über den erstmals Agricola 1552 so ausführlich in seinen Werken „De re metallica“ berichtete [1].

Bedeutende Silbermengen fanden Bergleute vom frühen bis zum späten Mittelalter auch zunächst im Elsaß sowie im Bereich der Flüsse Lahn und Sieg, später auch im Harz, in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Tirol und Steiermark. Ab dem 16. Jahrhundert führ-

Der Autor

Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, beschäftigt in der Chemischen Industrie als Referent für Sicherheit und Umwelt, hält darüber hinaus eine Honorar-Professur an der Universität Siegen in Industrieller Anorganischer Chemie mit den Schwerpunkten Innovationsmanagement, Recycling und Bionik. Das weite Spektrum an bearbeiteten Themen resultiert aus der vielfachen Dozenten-Tätigkeit am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, den Schulen der Berufsgenossenschaft Chemie sowie Universitäten.



te die Erkundung und der Abbau riesiger Silber-Vorkommen in Mexiko und Peru zu einem Preisverfall in Europa. Zudem fallen seit dem 19. Jahrhundert die überwiegenden Silbermengen bei der Gewinnung und Raffination von Kupfer, Blei und Zink als Begleitmetall und Koppelprodukt an. Erst die zunehmende industrielle Verwendung in der Elektrotechnik, bei der Herstellung von Bestecken, Silberwaren, Münzen, Katalysatoren, Spiegel und in der Fotografie ließ den Silberbedarf besonders nach dem zweiten Weltkrieg wieder anwachsen [2].

Schwer zu schaffen machte den deutschen Silberhütten die Umweltgesetzgebung der 1990-iger Jahre: Sie hatten unter anderem ihre Verbrennungsöfen der 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz unterworfen und sehr kostenaufwändige Maßnahmen zur Beseitigung von Dioxinen installiert, während die Industrie der Seltenen Erden, die sich in der gleichen Situation befand, es verstand, sich von diesen Behörden-Auflagen nachhaltig zu befreien. Davon besonders betroffen war die größte Silberscheiderei des Europäischen Kontinents, die Degussa.

Aus der Scheidung von Silber- und Goldmünzen erwuchs seit 1843 die Deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt (kurz: Degussa) in Frankfurt. Anfang des 20. Jahrhunderts gründete die Degussa gemeinsam mit der ebenfalls in Frankfurt ansässigen Metallgesellschaft im belgischen Hoboken Aufarbeitungs-Kapazitäten für die aus Übersee kommenden Silbererze. Gegen Ende des 20. Jahrhunderts hatte sich die Degussa AG zu einem Unternehmen der Spezialchemie entwickelt, in dem der Edelmetall-Chemie, die sich in einem kurzzeitigen Tief befand, kein gebührender Platz mehr eingeräumt wurde. Schließlich kaufte die ehemalige Tochter in Hoboken und Brüssel, die sich mittlerweile zu einem weltweit etablierten Konzern entwickelt hatte, den ehemaligen Kern der Degussa AG, den größten Teil der Edelmetallscheiderei und der Handelsgeschäfte, die „Mutter“ sozusagen, auf.

Silber ist seit jeher mit dem Geld verbunden. Im Französischen „argent“ ist es mit Geld synonym. Das Wort Silber entstammt dem althochdeutschen „silabar“ und wurde vermutlich aus dem nicht-indogermanischen Sprachgebrauch entlehnt. Silber repräsentierte zeitweise einen größeren Reichtum als das Gold oder gar Platin, das „billige, kleine Silber“, wie es sich aus dem Spanischen „platina“ ableitete.

Währungskäufe von Staaten, Hortungen und technische Verwendungen bestimmen den täglich festgesetzten Silberkaufs- und -verkaufspreis. Spekulationen,

die den Gebrütern Hunt nach 1980 über zwei Milliarden Dollar kosteten, lassen von Investitionen in Silber abschrecken. Der Silberpreis fiel von über 2000 DM/kg auf unter 200 DM/kg innerhalb von 10 Jahren.

Bereits 1694 legte die Bank von England den Grundstein für die Abkehr vom Edelmetall zum immer wieder nachdruckbarem Papiergeld. Insider sprechen sogar von staatlich sanktionierter Falschgeld-Erzeugung, mit der Kriege und Staatsausgaben finanziert werden. Erst wenn die Menschen ihre Ersparnisse nach Jahrzehnten wieder in reale Güter umtauschen wollen, merken sie, dass sie weniger bekommen als sie erspart haben [3]. Die amerikanischen Milliardäre Bill Gates und Warren Buffet haben diese Zusammenhänge schon vor längerer Zeit erkannt und am Silbermarkt größere Positionen gesichert.

Der derzeitige Silberpreis von etwa 400 Euro/kg zeigt, dass dieses Metall wieder knapp geworden ist. Es ist nicht nur die boomende Nachfrage aus China und Indien, die den Anstieg des Silberpreises verursacht: Silber gewinnt nicht nur als Schmuck- und Industrie-Metall wieder zunehmend an Bedeutung, sondern auch als Ersatzwährung gegenüber dem kränkelnden US-Dollar [4].

Silber: seine Gewinnung und Raffination

Im Mittelalter widmete man sich auch in Deutschland dem Silber-Abbau, vorwiegend in der Harzgegend um Freiberg. Besonders umfangreich beschrieb Agricola den Silberbergbau in Deutschland [1].

Silber kommt in der Natur in Form von Würfeln, Oktaedern oder federartigen und büscheligen Gebilden gediegen vor. Als wichtige Erze sind zu nennen: Silberglanz, Ag_2S , sowie Sulfide mit Kupfer, Arsen und Antimon und Hornsilber, AgCl .

Jährlich gewinnen die Silberminen weltweit fast 29 000 t Silber. Die größten Silbermengen fördert Mexiko vor Peru und Australien. Die höchsten Fördermengen in Europa fielen 2003 in Polen, Schweden und Griechenland (79 t) an. Näheres ist der Tabelle 1 zu entnehmen, die 2005 im Handelsblatt erschien.

Riesige Silbervorkommen sind auch in den Ozeanen dieser Welt verteilt: Die 71% der Erdoberfläche von 510 100 933 km^2 , die von Meeren bedeckt ist, mit einer durchschnittlichen Wassertiefe von 3500 m hat eine mittleren Silberkonzentration von 0,0002 g/t. Die 1 267 600 818 km^3 an Meerwasser der Dichte 1,0 enthalten jeweils 20 kg Silber. Mit den 25 Milliarden kg Silber ließe sich schon unser Staats-Haushalt sanieren. Aber Edelmetall-Gewinnung aus dem Meer hatte der mehr oder weniger verehrte Nobelpreisträger Professor Fritz Haber schon in den 1920-iger Jahren vergeblich mit dem Gold versucht. Die mittlere Silber-Konzentration ist allerdings 30-mal höher als die entsprechende des Goldes. Der Silber-Preis bewegt sich jedoch nur bei einem 50-zigstel von dem des Goldes. In der 16 km starken Erdkruste kommt

Silber mit einer Konzentration von etwa 0,079 ppm vor. Sie liegt 20-mal höher als die von Gold.

Silber (Smp. = 961°C) wird mit dem niedriger schmelzenden Blei ($327,5^\circ\text{C}$) aus dem zermahlenden Erzgesteinen extrahiert. Heute verwendet man aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes auch andere Sammler, wie beispielsweise Kupfer.

Bei der technischen Silbergewinnung wird das Sammlermetall mit Sauerstoff in dem Treibprozess verschlackt. Im Falle des Bleis bildet sich das dunkle Bleidioxid, das nach vollständigem Abschöpfen die gleißend helle Silberschmelze freigibt, den „Silberblick“. Dieses „Blicksilber“ enthält nur noch geringe Spuren an Buntmetallen, jedoch alle Edelmetalle, wie Gold und die Platingruppen-Metalle (PGM). Zur Raffination des Silbers stehen zwei weltweit gebräuchliche Elektrolyse-Arten zur Verfügung, die Möbius-Elektrolyse mit den in Säcken hängenden Anoden und die Balbach-Thum-Elektrolyse, mit den in einem Diaphragma-Korb liegenden und als Anode kontaktierten Silberbarren. Beide Elektrolysen verwenden Silbernitrat als Elektrolyten.



Abbildung 1: Preisentwicklung des Silbers ab Anfang 2005.

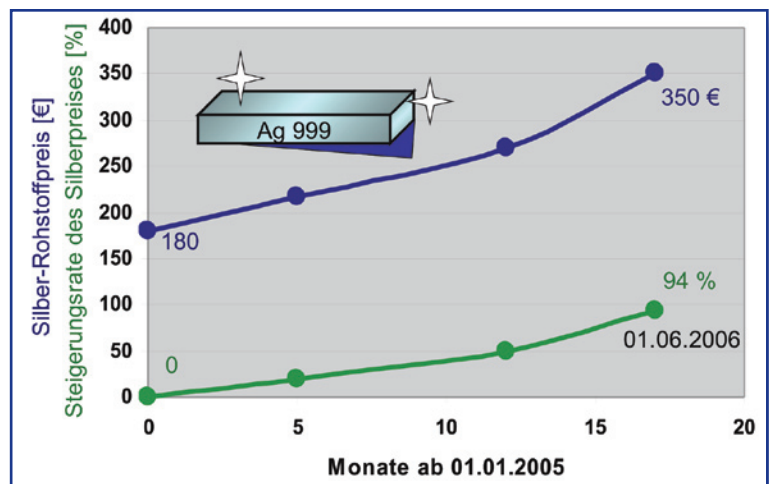
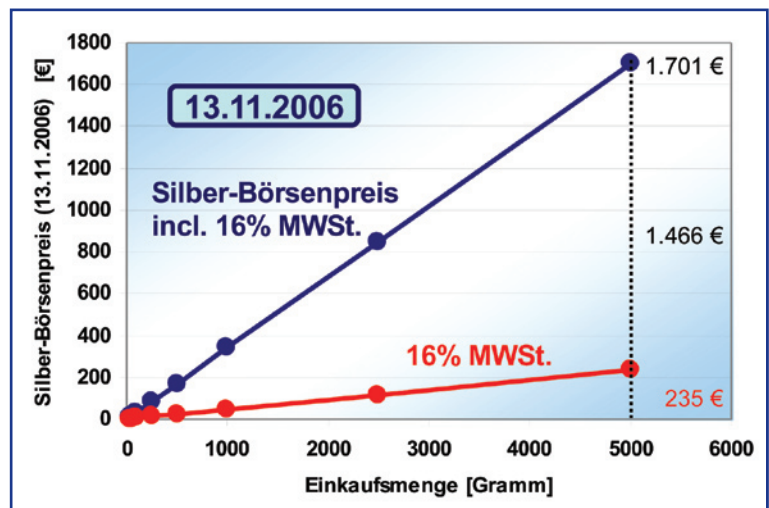


Abbildung 2: Börsennotierung für Silber 999 am 13.11.2006.



Daneben besteht die Möglichkeit, das Silber über den Weg mit der Schwefelsäure aufzuarbeiten. Von

Abbildung 3: Lineare Zusammenhänge zwischen MOHS-Härte und den logarithmischen Härte-Daten nach KNOOP und VICKERS.

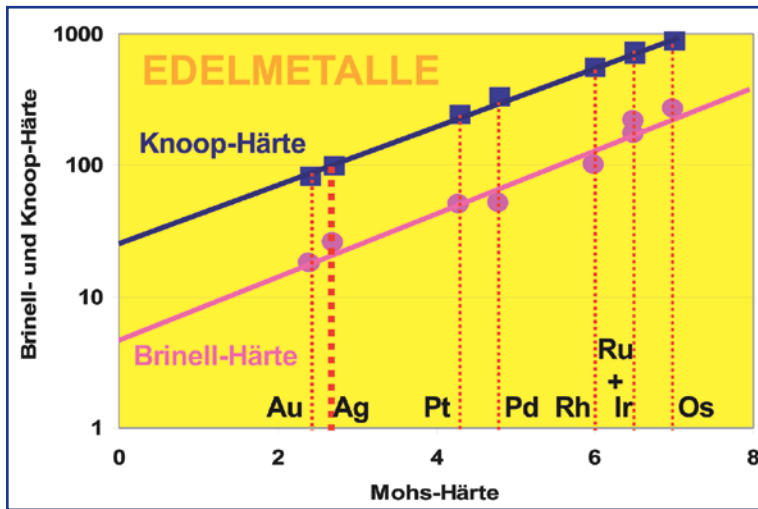


Abbildung 4: Zunehmende Härte des Silbers durch zulegierte Metalle.

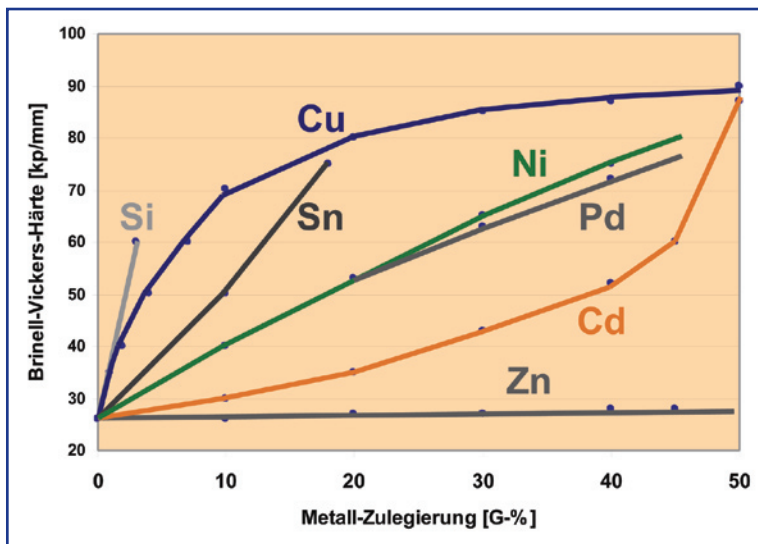
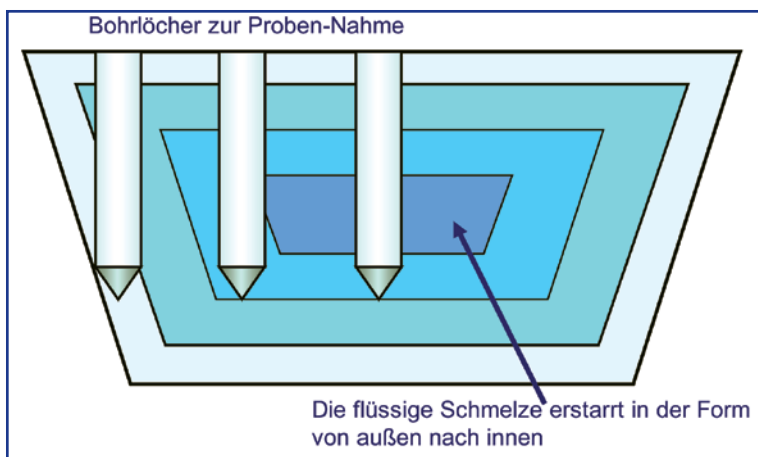
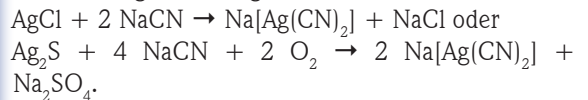


Abbildung 5: Abkühlung der Silberschmelze: Anreichern der Verunreinigungen im Zentrum analog zum Zonenschmelzverfahren.

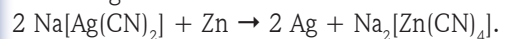


diesem als „Affination“ bezeichneten Verfahren hat die größte deutsche Kupfer- und Silber-Hütte, die Norddeutsche Affinerie in Hamburg, ihren Namen. Über 50% des Silbers entstammt als Beiprodukt bei der Gewinnung von Blei, Kupfer und anderer Metalle.

Auch die Cyanid-Laugerei wäre noch zu erwähnen, bei der in Analogie zur Goldgewinnung und auch gemeinsam mit ihr das Silber mit verdünnter NaCN-Lösung aus dem Gestein oder zerkleinerten Erzaufschlämmungen herausgelöst wird:



Es schließen sich Zinkstaub-Fällung oder Ionenaustausch-Prozesse sowie Elektrolyse an. Die Reduktion mit Zink vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Der Markt bietet Silber in verschiedenen Qualitäten an. Die alte anglo-amerikanische Apotheken-Gewichtseinheit der Unze, die für 31,1035 g steht, verschwindet hoffentlich bald aus dem Handel. Silberpreise werden in der Regel schon in Euro/kg angegeben.

An Qualitäten stehen zur Verfügung:

- Good delivery: 999,0 % Ag,
- Feinsilber: 999,7 - 999,9 % Ag,
- Feinsilber, chemisch rein: 999,95 % Ag,
- Feinsilber, hochrein: 999,99 % Ag.

Die Silberpreise für die Good-delivery-Ware haben sich in den letzten beiden Jahren fast verdoppelt (Abbildung 1). Im Gegensatz zum Gold wird beim Erwerb von Silber die volle Mehrwertsteuer, die sich zum Anfang des Jahres noch auf 19 % erhöhte, auf den Börsenpreis aufgeschlagen. Die Mengen zwischen einigen hundert Gramm und einigen Kilos beeinflussen nach den Börsenpreisen im Internet nicht den Preis/kg (Abbildung 2).

Eigenschaften des Silbers

Das Element Silber zählt neben dem Gold und den sechs Vertretern der Platingruppe zu den acht Edelmetallen. Es ist gegenüber dem Sauerstoff der Luft relativ stabil. Für das mit der Zeit schwarze Anlaufen ist der Schwefelwasserstoff- und Mercaptan-Gehalt in feuchter Luft verantwortlich. Das Normal-Redox-Potential von 0,8 Volt ist mit dem des Quecksilbers vergleichbar. Das chemische Symbol Ag entstammt der lateinischen Bezeichnung für Silber: Argentum. Silber ist ein relativ weiches und sehr gut verformbares und duktiles Metall von charakteristischem hellem Glanz. Die Härte des Silbers liegt nur unwesentlich über der des Goldes. Die anderen Edelmetalle weisen deutlich höhere Härten auf. Die unterschiedlichen Härteskalen nach Friedrich Mohs (1773-1839), des schwedischen Ingenieurs Brinell (1849-1925) und Franz Knoop (1875-1946) sind in logarithmisch lineare Beziehungen zu bringen (Abbildung 3).

Wie aus der Abbildung 4 zu entnehmen ist, reichen bereits geringe Zulegerungs-Anteile von Silizium, Kupfer oder Zinn zum Silber, um die Härte deutlich zu erhöhen. Die Härten von Brinell und Vickers, die Kugeldruck-Härte und die Pyramiden-Eindrückhärte ergeben identische Werte, wobei die Vickers-Härte mit einer Diamant-Pyramide (Flächen-Öffnungswinkel: 136°) über Belastung und Eindruck-Diagnale relativ genau bestimmbar ist [5].

Nach dem Gold hält Silber den 2. Platz in der Dehnbarkeit: es ist zu Drähten von 1 km Länge mit einem Gewicht von 50 mg ausziehbar. Unschlagbar ist das Silber jedoch in der Leitfähigkeit von Elektrizität und Wärme mit 62×10^6 Siemens je Meter beziehungsweise 429 Watt / Meter \times Kelvin.

An Isotopen bestehen zwei stabile Atome der Ordnungszahl 47 und den realiven Atomgewichten von 107 und 109 mit 60 und 62 Neutronen, zu 51,839 und 48,161 %. Daraus resultiert eine natürlich vorkommende Atommasse von 107,8682.

Das Kristallgitter des Silbers ist kubisch flächenzentriert, wie auch das von Gold, Platin und Iridium, mit einem Atomradius von 160 Pikometern (= 0,16 Nanometer; nm) und einer Gitterkonstanten von 0,40857 Nanometern.

Der Schmelzpunkt des Silbers liegt mit 961°C relativ niedrig. Die Siedetemperatur ist mit 2212°C recht hoch, doch nennenswerte Dampfdrücke hat das Silber bereits ab 700°C, also noch im festen Zustand. Um etwa weitere 200°C sinkt der Schmelzpunkt im Bereich von Nanopulvern mit Korngrößen unter 10 nm.

Eine eigentümliche Eigenschaft des Silbers erfährt derjenige, der das Metall an der Luft aufschmilzt und es in eine Form gießen möchte: die Silberschmelze hat eine Menge Sauerstoff gelöst, die sie beim Erkalten „spratzend“ wieder abgibt und die Oberfläche dabei aufreißt. Ein einwandfreier Silberbarren ist daher reduzierend unter Schutzgas zu erschmelzen, auszugießen und erstarren zu lassen.

Für die Analyse von Silber- oder Silberlegierungs-Barren ergibt sich eine weitere allgemeine Besonderheit, die sowohl für die Gehaltsbestimmung als auch für die Proben auf Reinheit eine große Rolle spielt: Die Transportreaktion von Verunreinigungen, Spuren und Nebenbestandteilen beim langsamen Erkalten des Barrens oder Regulus´ s in der Tiegel- oder Barrenform zum Zentrum hin (Abbildung 5).

Silber löst sich nur in oxidierenden Säuren, vornehmlich Salpetersäure, und in Komplexbildnern, wie Zyanid, in Gegenwart von Sauerstoff. Gegenüber Alkalien verhält sich Silber inert. Alkalihydroxid-Auflösungen lassen sich daher auch in Silbertiegeln durchführen.

Verwendung des Silbers

Nach 1871 verlor das Silber weitgehend seine Bedeutung als Münz- und Währungsmetall: die Relation zum Gold sank von 1:14 auf 1:100, um wieder auf fast

1:50 anzusteigen. Das 5-DM-Stück enthielt noch als eine der letzten Währungs-Münzen bis 1976 einen Silbergehalt von 62,5%. Es wurde dann durch Neusilber (Nickel/ Kupfer/ Zink) ersetzt. Heute ist Silber weitgehend nur noch in Gedenk- und Sondermünzen sowie Medaillen zu finden.



Abbildung 6: Anwendungen von metallischem Silber.

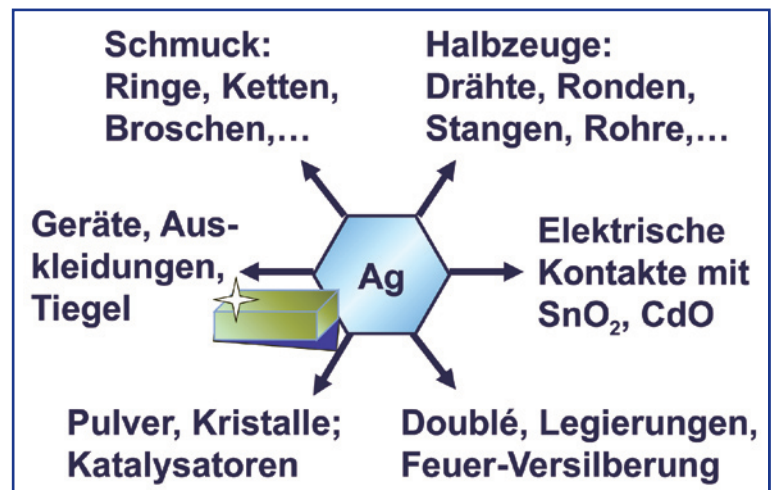


Abbildung 7: Industrielle Herstellung des Silbernitrats.

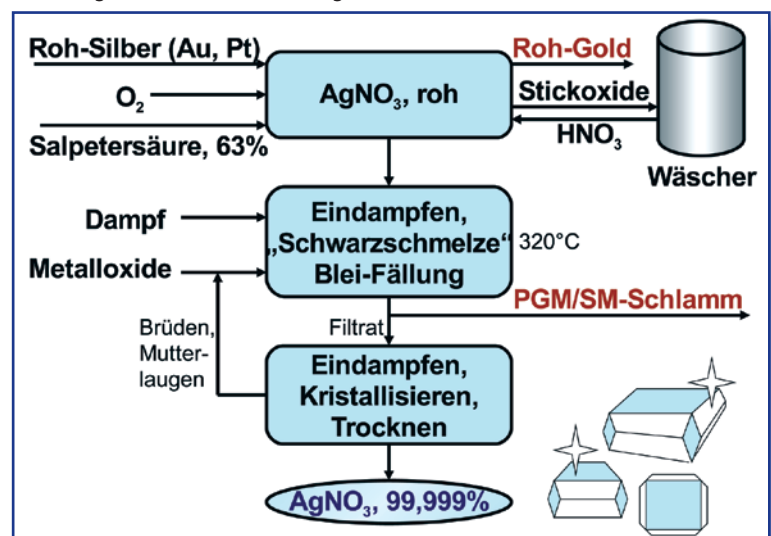
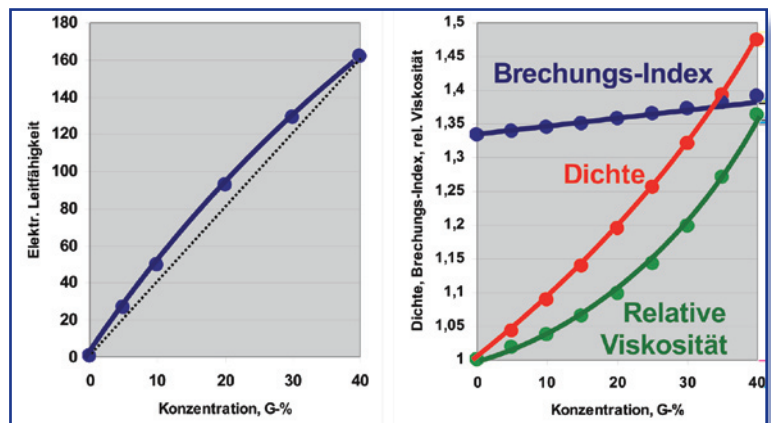


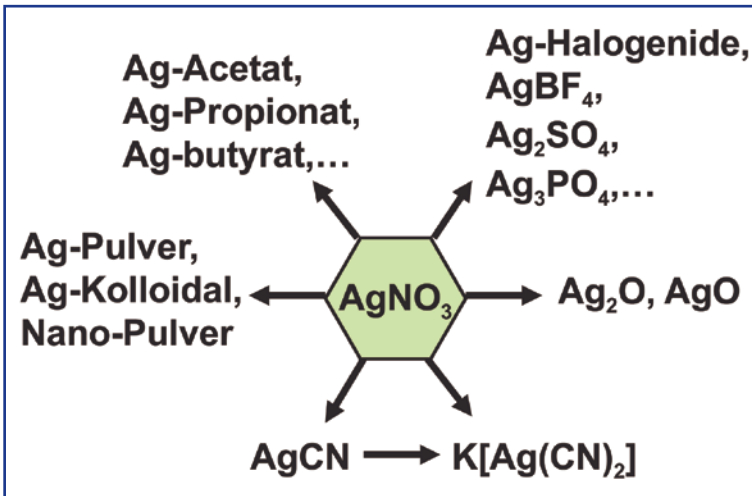
Abbildung 8: Physikalische Daten von Silbernitrat-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei 20°C.



Seit Jahrtausenden ist Silber ein wichtiges Material zur Schmuck- und Silberwaren-Herstellung. Die

gebräuchlichsten Schmalsilber-Legierungen haben Feingehalte von 800/-, 835/-, 925/- (= Sterling-Silber) und 935/ 1000. Vergoldetes Silber nennt man „Vermeil“.

Abbildung 9: Alle Salze, Verbindungen und Silber-Pulver gehen von reinem Silbernitrat aus.



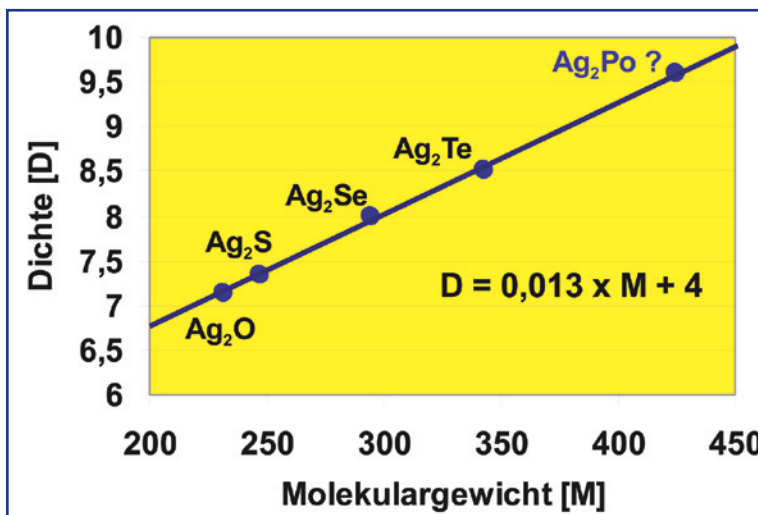
Die 1874 gegründete traditionsreiche Silbermanufaktur Robbe & Berking im nördlichen Flensburg beispielsweise verarbeitet jährlich 20 t an Silber für Bestecke und Tafelsilber.

Um das schwarze Anlaufen von Silber zu vermeiden, erhalten Silberwaren auch einen leichten Hauch von Rhodium aufgalvanisiert. Trinkgefäße werden von innen leicht vergoldet, um die Abgabe des Silbers und den damit verbundenen metallischen Geschmack zu vermeiden.

Essbestecke mit einem Stempel von 100 enthalten nicht etwa 100 % Silber, wie es beim Schmuck richtig wäre, sondern 100 g Silber auf ein 12-teiliges Essbesteck, ohne Messer.

Die gute elektrische Leitfähigkeit führte zu einem umfangreichen Einsatz in der Elektronik und in elektrischen Anlagen. Soll eine schnelle Wärmeübertragung gewährleistet sein, sind auch Gerätschaften, wie Kühler aus Silber, im Einsatz.

Abbildung 10: Dichte der Silber-Chalkogenide in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

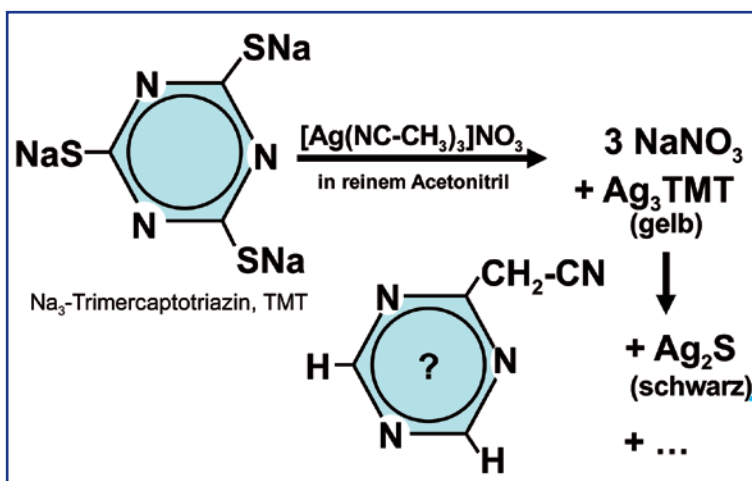


Der guten Reflexionsfähigkeit von Licht verdanken wir die Spiegel. In früheren Zeiten bestanden sie aus Quecksilber. Silberspiegel befinden sich nicht nur an den Garderoben und in den Bade- und Ankleidezimmern, sondern auch in optischen Geräten, Anlagen zur Gewinnung von Sonnenenergie sowie in Thermoskannen, Dewar-Gefäßen, Vigreux-Kolonnen und Christbaumschmuck.

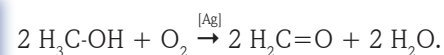
Die Fotografie bescherte dem Silber ab 1850 ein weiteres Einsatzgebiet. Ab 1990 wird die Silberfotografie mehr und mehr durch die elektronische Fotografie ersetzt.

Schon in den unentwickelten Farbfilmen waren nur noch geringe Silbermengen notwendig. Die entwickelten und fixierten Farbfilme enthalten kein Silber mehr. Röntgen- und Erdbeobachtungsfilm mit ihren Anforderungen an eine maximal hohe Auflösung sind noch mit Silber beschichtet.

Abbildung 11: Reaktion von Silbernitrat mit TMT in Acetonitril.



Zur großtechnischen Herstellung von Formaldehyd durch selektive Oxidation von Methanol mit Luft verwendet man aktiviertes Kristallsilber als Katalysator:



Silber-Batterien enthalten die Silber(I)- und - (II)oxide, Ag₂O und AgO.

Galvaniken verwenden zumeist die Zyanide des Silbers AgCN und K[Ag(CN)₂] für ihre Versilberungsbäder.

Silberlegierungen werden zum Hartlöten oberhalb von 450°C eingesetzt. Als Kontakt-Werkstoff in Schaltungen kommt Silber mit Zinnoxid kombiniert vor.

Sogar als Lebensmittelfarbstoff E 174 ist Silber zum Verzieren von Pralinen und Likören zugelassen [6].

Die antibakterielle Wirkung des Silbers, bereits in kleinen Konzentration, man sagt auch: die „oligodynamische“ Wirkung, führte in den letzten Jahren

wieder zum verstärkten Einbau von kolloidalem und nanoskaligem Silberpulver in Werkstoffe. So befindet sich Silber in Textilgeweben und Windeln, um unangenehme Gerüche zu vermindern.

Kunststoffe werden mit Silber leichter keimfrei gehalten, wenn sie in der Medizintechnik verwendet werden. Auch zur Behandlung von Hautkrankheiten wie Neurodermitis werden silberhaltige Präparate eingesetzt. Aus dem Silbernitrat-Stift, dem „Lapis infernalis“ zur Behandlung von Warzen scheidet sich ebenfalls feinverteiltes schwarzes Silber ab. Einen Überblick über die technischen Anwendungen des Silbers gibt die Abbildung 6.

Schlüsselsubstanz Silbernitrat

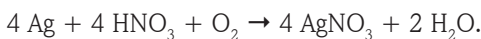
Mit Salpetersäure ist das metallische Silber leicht in Lösung zu bringen:

$$\text{Ag} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Die dabei frei werdenden Stickoxide lassen sich aber nur schwer und umständlich mit verdünnter Salpetersäure auswaschen, weil bei der Absorption im Wäscher durch die Disproportionierung des NO_2 immer wieder Stickstoff-Monoxid, NO , entsteht, das nicht vom Wasch-Wasser aufgenommen wird. Erst nach der verzögerten Oxidation zum Stickstoff-Dioxid ist eine weitere Absorption möglich:

$$3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$$

Daher hat sich das Lösen in Gegenwart von Sauerstoff unter leichtem Überdruck durchgesetzt. Bei dieser Reaktion entstehen praktisch kaum noch Stickoxide:



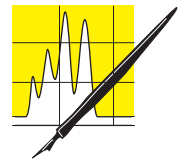
Wäscher sind alleine schon deshalb anzuraten, weil das exotherme Lösen des Silbers und das Nachführen von Sauerstoff nicht immer ideal abstimmbare sind. Nach dem Lösen des Silbers bleiben Goldspuren ungelöst als Schlamm zurück.

Eine gute Abtrennung der Schwermetall-Beimengungen, hauptsächlich Kupfer und Blei sowie die Platingruppen-Metalle, gewährt das Eindampfen und Aufschmelzen des Silbernitrats über den Schmelzpunkt von 210°C hinaus bis auf 320°C . Diese „Schwarzschnmelze“ wird in Wasser eingeleitet und der Rückstand abfiltriert. Da sich Bleinitrate nur schwer zersetzen, ist bei ihrer Gegenwart eine Oxid-Mitfällung durchzuführen, wie sie aus der analytischen Chemie her bekannt ist. Abbildung 7 stellt den Prozess der Silbernitrat-Gewinnung als hochreines Produkt dar. Für spezielle Anwendungen ist auch die Herstellung des Silbernitrats aus mehrfach elektrolysiertem Silber notwendig.

Für den Einsatz in der Foto-Industrie ist auch ein Vorab-Check des Silbers auf Radioaktivität notwendig, denn einige Silbervorkommen enthalten radioaktive Isotope, wenn sie mit Uran, Thorium und anderen natürlichen Strahlern vergesellschaftet sind.

Silbernitrat schmilzt bei 210°C und zersetzt sich thermisch bei 444°C . In wässrigen Lösungen steigt

die Leitfähigkeit fast linear steil an. Dichte und Brechungsindex sowie die relative Viskosität zum Wasser verlaufen mit zunehmender Silbernitrat-Konzentration ebenfalls fast linear und ermöglichen so eine Gehaltsbestimmung (Abbildung 8).



AUFSÄTZE

Silber-Verbindungen

Vom Silbernitrat leiten sich alle Verbindungen des Silbers ab. Auch Pulver, Kolloide und Oxide werden aus Silbernitrat hergestellt. Eine Übersicht ist der Abbildung 9 zu entnehmen

Die Dichten der Silberverbindungen mit den Atomen der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente vom Sauerstoff bis zum Polonium verlaufen so gut linear mit dem Molekulargewicht, dass die unbekannte Dichte des Ag_2Po mit $9,6 \text{ g/cm}^3$ gut extrapolierbar ist (Abbildung 10).

Die Silberoxide Ag_2O und AgO (genauer: Ag_2O_2) sind durch Fällung mit Alkalien beziehungsweise alkalischer Oxidation mit Peroxodisulfat zugänglich. Sie finden ihren Einsatz in Batterien, von der Knopfzelle

Abbildung 12: Dichte der Halogen-Sauerstoff-Verbindungen des Silbers.

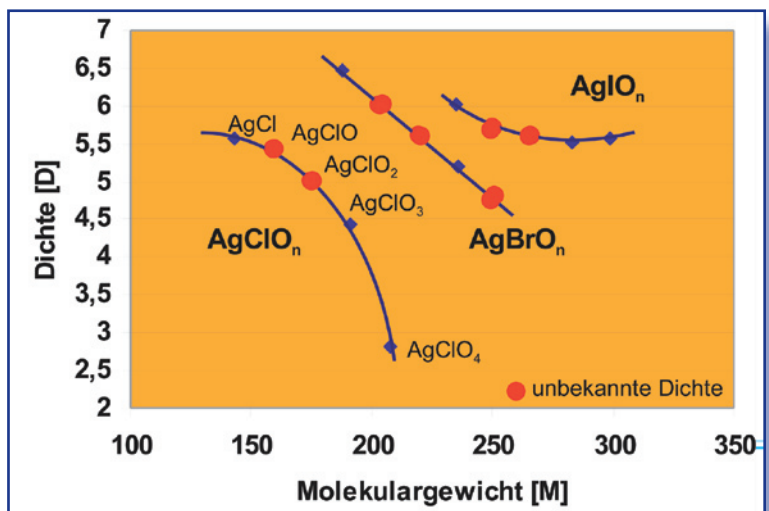
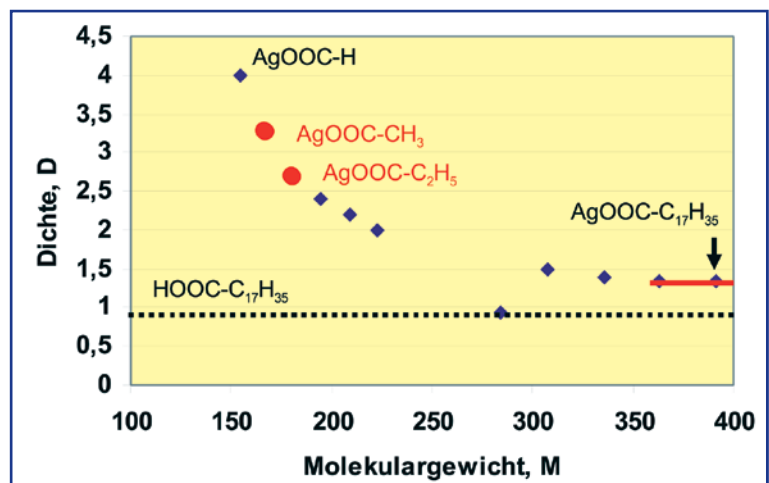


Abbildung 13: Abschätzung der Dichten von Silber-Carbonsäure-Verbindungen.



bis zur mehrere Kilogramm schweren Torpedo-Batterie.

Abbildung 14: Dichten der Silber-Persauerstoff-Salze und Abschätzung analoger Silberdiammin-Verbindungen.

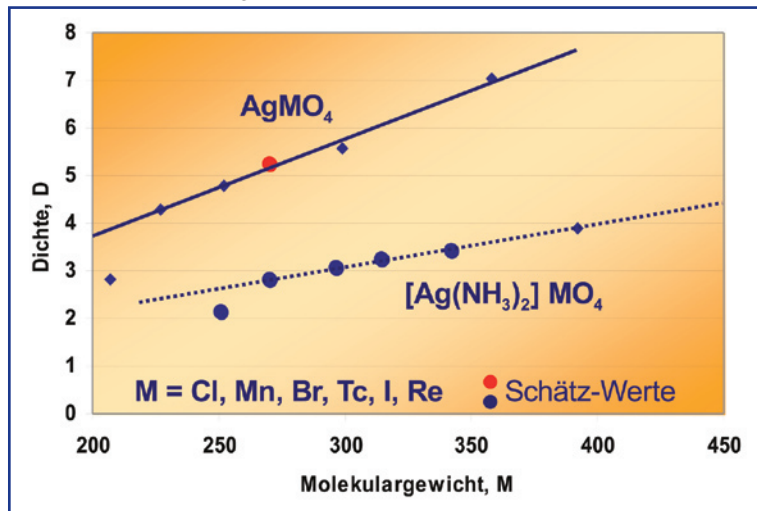


Abbildung 15: Bedeutende chemische Reaktionen mit Silberverbindungen.

1. Fixieren von Fotografien:

$$\text{AgBr} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$$

unbelichtetes Silberbromid lösliches, auswaschbares Di-thiosulfato-argentat(I)

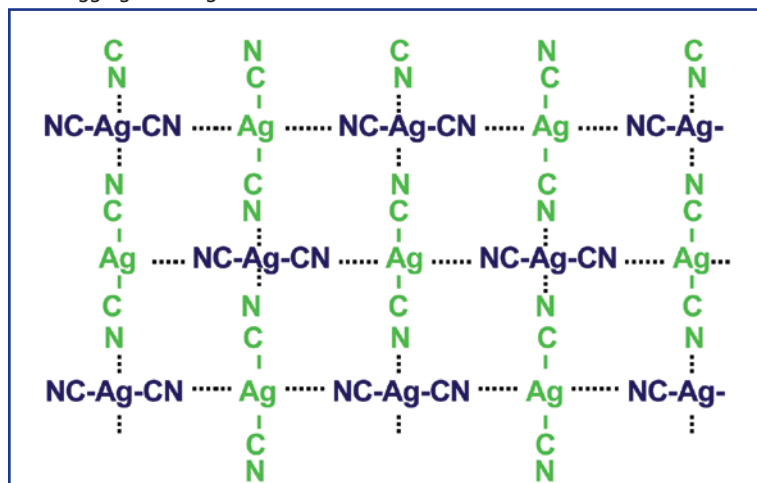
2. Borodin-Hundsdieler-Reaktion

$$\text{R-COOAg} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R-Br} + \text{AgBr} + \text{CO}_2$$

3. Reaktion in Acetonitril:

$$2 [\text{Ag}(\text{NC-CH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{HS-R} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{R-H} + 2 \text{CH}_3\text{-CN} + 2 \text{HNO}_3$$

Abbildung 16: Erschwerte Homogenisierung von komplexen Cyanoargentaten(I) durch Aggregatbildung des Anionen-Gitters.



Das Silbersulfid ist von allen Silbersalzen am schwersten wasserlöslich. Es entsteht sogar beim Zusammengeben von Mercaptanen zu Silbernitrat. Selbst in reiner Acetonitril-Lösung von Silbernitrat und Trimercaptotriazin verfärbt sich die zunächst gebildete gelbe Silbermercaptotriazin-Verbindung über oliv nach schwarz. Das Ag₂S lässt sich leicht analytisch identifizieren. Interessant wäre auch die Analyse der Produkte aus den Mercaptanen und dem Acetonitril (Abbildung 11).

Die Dichten der Halogen-Sauerstoff-Verbindungen des Silbers, von den reinen Silberhalogeniden AgCl, AgBr und AgI bis zu den Perchloraten, -bromaten und -iodaten, verlaufen mit den Molekulargewichten zwar nicht durchweg linear, jedoch auf so harmonischen Kurven, dass ein Inter- und Extrapolieren auf unbekannte Dichten gut möglich ist (Abbildung 12).

Etwas verwegener mutet dagegen die Extrapolation der Dichten von Silbercarbonsäuren an: aus den bekannten Dichte-Molekulargewichts-Relationen von Silberacetat und Silberpropionat sowie der Dichte der hochmolekularen Carbonsäuren lässt sich mit hinreichender Genauigkeit eine Dichtekurve für sämtliche Silber-n-alkylcarbonate abschätzen (Abbildung 13).

Auch die Dichten der Silber-Persauerstoff-Verbindungen vom Perchlorat bis zum Perrhenat sowie die der entsprechenden Diammin-Komplexsalze sind weitgehend abschätzbar, wie Abbildung 14 zeigt. Abbildung 15 verweist auf drei bedeutende Reaktionen mit Silber-Verbindungen:

1. die fotografische Fixierungs-Reaktion mit Thio-sulfat,
2. die Umsetzung von Silber-Carbonsäure-Verbindungen mit Brom sowie
3. die Entschwefelung von Mercaptanen mit Silber-nitrat in Acetonitril.

Während die Silbersulfid-Bildung aus einer Lösung mit Mercaptotriazin auch in wässrigen Lösungen abläuft, ist gerade die Umsetzung in reinem Acetonitril in Hinblick auf die organischen Folgeprodukte interessant.

Während Silberhalogenide mit Priorität des Bromids in der Fotografie eingesetzt werden, hat das Silberiodid noch eine weitere bemerkenswerte Anwendung: als Regenmacher und Schnee-Kristallisationskeim. Hunderte von Kilogramm versprühen Flugzeuge, um Wolken abregnen zu lassen, aber auch, um Schneewolken abseits von Flughäfen abschneiden zu lassen, damit die Start- und Landebahnen für Flugzeuge verschont bleiben.

Silbercyanide sowie die Dicyanoargentate finden in der Galvanotechnik ihren umfangreichsten technischen Einsatz. Die Bäder sind ebenso zu analysieren wie bei der Abgabe zur Silberaufarbeitung. Die Bemusterungen stellen oft ein größeres Problem durch Abweichungen der Analysen dar. Hierbei ist zu beachten, dass die Proben nur aus gut homogenisierten Lösungen oder Suspensionen mit einem Ultraturax-Rührer zu ziehen sind. Die komplexen Silbersalze

bilden, ebenso wie die entsprechenden Goldverbindungen, netzartige Agglomerate, die weitgehend zu zerstören sind (Abbildung 16).

Die Dichten, Schmelz- oder Zersetzungspunkte sowie im Handbook [7] zitierte Löslichkeiten von weiteren Silberverbindungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Gefahren aus Silberverbindungen

In der Vergangenheit haben Silberoxalat, Silberdiammin-Verbindungen und Silberfulminate zu einer Reihe von Betriebsunfällen in Laboratorien und Betrieben geführt.

Silberoxalat, Ag-OOC-COO-Ag, explodiert in reiner Form bei 140°C. Verunreinigungen und Beimengungen können die Explosionstemperatur so weit herabsetzen, dass Explosionen bereits im Trockenschrank bei 80°C vorgekommen sind.

Ferner können sich Oxalate durch saure Hydrolyse aus Dicyan, NC-CN, entstehen. Dicyan entsteht wiederum leicht aus dem Zyanid durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder durch Einwirkung von Kupfersalzen auf Zyanid. Oxalate bilden sich aber auch durch Oxidation von Kohlenhydraten, Glykolen, Olefinen und vielen anderen organischen Verbindungen. So verwundert es nicht, wenn Tiegel beim thermischen Aufarbeiten von Rückständen explodierten oder Pflanzenpräparate mit Silbersalzen verascht werden.

Eine viel in präparativen und analytischen Laboratorien verwendete Verbindung ist das Silberdiamminnitrat. So dient es zum Herstellen von Verspiegelungen aus ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung mit Dextrose, zum Nachweis von Aldehyden, zur Reinheitsprüfung des Silbernitrats und vielen anderen Anwendungen.

Wenn sich dabei ein pH-Wert über 12,5 einstellt, bildet sich aus dem Silberdiammin-Komplex schrittweise das Silberamid, AgNH₂, das Silberimid, Ag₂NH, und schließlich das stoßempfindliche, auch unter Wasser explosive Silbernitrid, Ag₃N.

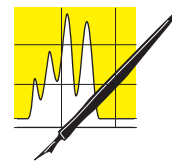
Eine Laborantin verlor ihr Augenlicht, als sie eine leere Flasche mit vormalig 2%-iger Silbernitratlösung neu auffüllen wollte. Am Glasverschlußstopfen war etwas Silbernitrat auskristallisiert. Eine benachbarte Flasche mit Ammoniak hatte dort das Silbernitrid gebildet, denn schon Silberoxid als alkalische Substanz vermag die Nitridbildung auszulösen.

Schließlich sei auf die unerwartete Bildung von Silberfulminat, Ag-ONC, hingewiesen. Schon beim Übergießen von Silbernitratkristallen mit Ethanol bildet sich das Fulminat, auch „Knallsilber“ genannt, bei Raumtemperatur relativ rasch innerhalb weniger Minuten. Dabei ist das vorsichtige Trocknen von Kristallen mit Alkohol und Ether mitunter noch gängige Laborpraxis. Die chemischen Reaktionen der Nitrid- und Fulminatbildung sind in Abbildung 17 dargestellt.

Zur Unterscheidung der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Positionen in den vier Silbersalz-Isomeren,

den Fulminaten, Isofulminaten, Cyanaten und Isocyanaten, sind sie noch einmal zusammen dargestellt (Abbildung 18).

CLB



AUFSÄTZE

Literatur

- [1] Agricola, „De re Metallica“, Deutsche Ausgabe:
- [2] Degussa, „Edelmetall-Taschenbuch“, Frankfurt, 1967
- [3] Deutsch, R. „Das Silber Komplott“, Kopp-Verl., Rottenburg, 2006
- [4] Schmidt, A. P. „Silber glänzt mehr als Gold“, Heise Zeitschriftenverlag, 03.03.2006
- [5] DIN 50 133 für Vickers-Härten von 0,2-100; DIN 50 351 für Brinell-Härten; RÖMPP, Kirk-Othmer, u.a.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Silber> (30.11.2006)
- [7] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, Ohio
- [8] Römpp Chemie Lexikon, Thieme-Verl., Stuttgart (s. Cyansäure)

Abbildung 17: Gefährliche Reaktionen mit Silbernitrat.



Abbildung 18: AgOCN-Isomere.

Silber-cyanat	Ag-OCN
Silber-isocyanat	Ag-NCO
Silber-fulminat	Ag-ONC
Silber-isofulminat	Ag-CNO
M = 149,89	

Venezianisches Glas aus Murano

Geheime Produktion auf der Insel unter Androhung der Todesstrafe

Georg Schwedt, Bonn



Blick von der Lagune Venedigs auf die Glashütten von Murano (Fotos: Schwedt).

Wer Venedig besucht, sollte mit einem Vaporetto (Boot) zur Insel Murano fahren. Dort begann im 14./15. Jahrhundert die Entwicklung des europäischen Kunstglases – mit einer verfeinerten Glasmasse (als *Cristallo*) sowie Farb- und Achatgläsern. Die Millefiori-Technik wurde wieder entdeckt, die Herstellung von Email-Glas erreichte im 16. Jahrhundert ihren Höhepunkt. Seit 1292 ist die Insel Murano in der Lagune von Venedig Hauptsitz der venezianischen Glasindustrie.

Als Insel der Glasbläser, Glasschneider, Graveure und Spiegelmacher ist Murano heute Ziel zahlreicher Tagestouristen. Ihre Vorreiterrolle in Europa ist auf die Eroberung Konstantinopels (1203) durch Venedig im 13. Jahrhundert zurückzuführen. Der Doge Enrico Dandolo von Venedig begründete während des 4. Kreuzzuges (1202-1204) die levantinische Handelsmacht Venedigs. Die in Konstantinopel (heute Istanbul) ansässigen Glasmacher wurden zur Übersiedlung nach Venedig gezwungen. 1292 verpflichtete man alle vene-

zianischen Glashütten, nach Murano umzuziehen – angeblich wegen der Feuergefahren, wohl aber vorwiegend zum Zwecke der Isolierung, um eine Verbreitung des Wissens zu verhindern. Die Glasbläser erhielten in einem *Libro d'oro* einerseits zahlreiche Privilegien, andererseits wurde ihnen bei einem Verlassen der Insel oder bei einer Preisgabe von Herstellungsgeheimnissen die Todesstrafe angedroht.

Bis zum 19. Jahrhundert kam das kostbarste Glas der Welt aus Murano: zartes Kristallglas, mit Diamantspitze graviertes oder mit Goldblatt koloriertes Glas, Netz- und Fadenglas, Eisglas in der Renaissancezeit, Filigran- und Milchglas. Mosaike, Spiegel, Kronenleuchter und Perlen waren in ganz Europa, vor allem an den Höfen, sehr begehrt. Mit dem Niedergang der Republik Venedig im 19. Jahrhundert verlor auch das Muranoglas an Bedeutung. Im ehemaligen bischöflichen Palazzo Giustiniani befindet sich heute das Glasmuseum (Museo Vetrario di Murano), wo Besucher sich über die Geschichte des venezianischen Glases informieren können. Im Erdgeschoss wird auch antikes Glas ausgestellt. Im Obergeschoss sind ausgewählte Stücke vor allem aus dem 15. bis 17. Jahrhundert ausgestellt – und auch das früher so streng gehüte-

Das Glas, das der Glasbläser hier formt, ist so heiß, dass es ein Stück Papier entflammen kann.



Der Autor

Der Buchautor und Mitherausgeber der CLB, Prof. Dr. Georg Schwedt, war von 1987 bis zu seiner Emeritierung 2006 Professor für Anorganische und Analytische Chemie an der Technischen Universität Clausthal. Jetzt lebt er in Bonn und widmet sich in vielfacher Weise der Aufgabe, die Naturwissenschaften den Menschen nahe zu bringen.



Dieses Fenster
– unser Titelbild
– zeigt Szenen aus
mittelalterlicher
Glasbläserarbeit.

te Herstellungsverfahren wird auf Informationstafeln vermittelt. [1] Im 16. Jahrhundert arbeiteten auf Murano 30 Tausend Menschen. Heute existieren noch 50 Glashütten, von denen einige von Touristen besucht werden können, denen dort die Kunst des Glasblasens vorgeführt wird.

Venezianisches Glas

Ursprünge einer Glasherstellung lassen sich bereits im alten Ägypten (um 1500 v. Chr.) nachweisen, wie Gemälde in Königsgräbern, u.a. in Theben, zeigen. Frühe Zentren der Glaserzeugung waren Ninive, Tyrus und Sidon. Den Handel mit Glas betrieben vor allem die Phönizier. Durch Kaiser Augustus wurde Glas etwa ab 26 v. Chr. auch in Rom bekannt. Er ließ sich bei der Unterwerfung Ägyptens einen Teil des Tributes in Glas ausbezahlen. Aus dem antiken Pompeji sind sogar Glasfenster bekannt. Die Kunst der Glasherstellung gelangte vom römischen Reich dann nach Byzanz und von dort wie beschrieben nach Venedig.

Über die weitere Geschichte ist in einer Warenkunde von 1912 [2] u.a. zu lesen:

„Venezianer waren es auch, welche die Kunst der Glaserzeugung nach dem Norden brachten. (...) All das wertvolle Material für die Fenstertafeln lieferte bis ins 17. Jahrhundert Venedig. Diese Stadt behielt noch bis lange nach dem Dreißigjährigen Kriege die Führerrolle, namentlich die Renaissance verlieh ihren Erzeugnissen, Trinkbechern und Prunkgläsern, die durch Formen aus freier Hand erzielte lebendige Gestalt, die auch dem modernen Geschmack entspricht und heute nachgeahmt wird...“

Als *Glas* definieren wir allgemein eine abgekühlte (ohne Kristallisation erstarrte) Schmelze aus Siliciumdioxid und meist zwei (oder mehr) Metalloxiden wie Natriumoxid und Calciumoxid – also als ein Doppelsilicat. Als *Kristallglas* werden

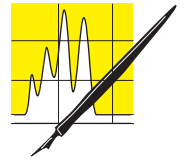
Glasarten mit erhöhtem Lichtbrechungsvermögen bezeichnet. Dieser Effekt wird durch die Verwendung der Oxide von Barium, Zink oder Blei anstelle von Calciumoxid und von Kaliumoxid anstelle von Natriumoxid in der Glasmasse erzielt. *Milchglas* (auch Opal- oder Trübglas genannt) erhält man durch den Zusatz von Trübungsmitteln wie Natrium- oder Calciumfluorid, Calciumphosphaten, Zinn- oder Titandioxid sowie Bleiarsenat. Durch künstlich erzeugte Sprünge in der Glasoberfläche und nachträgliches Überschmelzen können der venezianischen Glasmacher dekorative Oberflächenstrukturen erzielen und auf diese Weise *Eisglas* herstellen.

Faden- und *Filigranglas* wird durch Ausziehen der Glasschmelze auf oft kunstvolle Weise erzeugt – und bei den Vorführungen auch am Beispiel von Figuren, z. B. einem Pferd, demonstriert. Das zum Kunstglas zählende *Fadenglas* wird meist aus Milchglas gewonnen. Die farblosen Fäden werden unter Drehbewegungen zu Stäben verschmolzen, wobei sich netzartige Muster ergeben. In der Blütezeit dieser Technik im 16. Jahrhundert wurden solche gemusterten Stäbe nebeneinander an den inneren Rand eines Tongefäßes gestellt, dann eine Glasblase eingeblasen und mit den Stäben verschmolzen. Auf diese Weise wurden z.B. kunstvolle Flakons hergestellt. Als *Netzglas* (ital. *Vetro a reticello*) bezeichnen die Fachleute ein Fadenglas mit einem netzartigen Fadennmuster. Für Fadenaufgaben zur Veredlung von Hohlgläsern wurde zu dünnen Fäden ausgezogenes, zähflüssiges Buntglas um das heiße, fertig geblasene Glas gelegt.

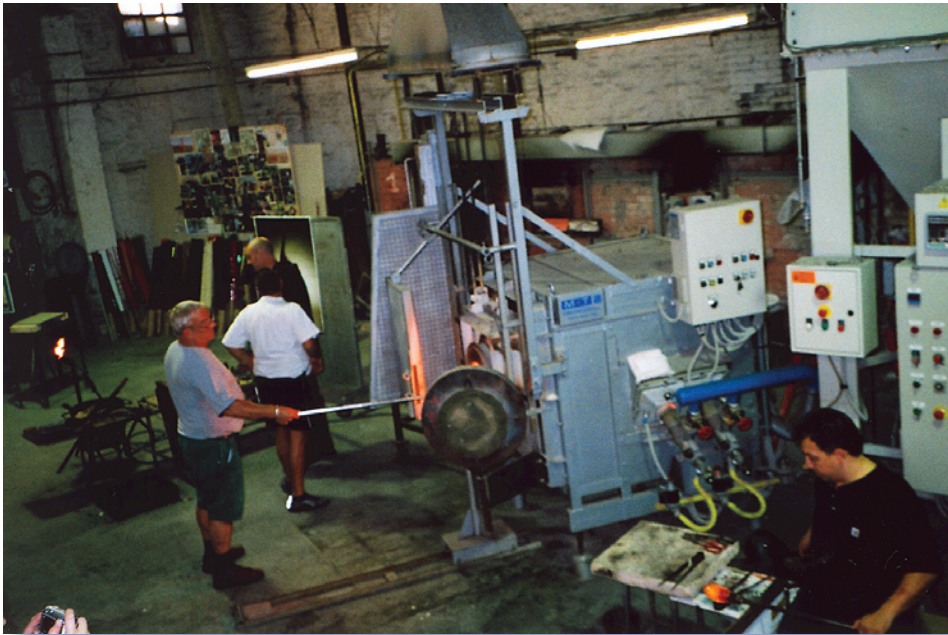
Wie heiß das geblasene Glas noch ist, wird bei den Vorführungen in einer der Glashütten von Murano mit Hilfe von Papier gezeigt. Ein fertig geformtes Pferd (mit dünnen Beinen) wird auf einen Stein gestellt. Hält der Glasmacher dann ein Stück Papier daran, so entflammt es augenblicklich. Die Entzündungstemperatur für Papier liegt zwischen 200 und 300 °C (bei ca. 250 °C).

Als *Kristallglas* wird farbloses Wirtschaftsglas bezeichnet, das für hochwertige, meist geschliffene Gebrauchs- und Luxuswaren Verwendung findet. Es weist einen hohen Glanz und ein hohes Lichtbrechungsvermögen sowie eine hohe Dichte auf. Bleikristall enthält insgesamt mindestens 10 % an Bleioxid, Bariumoxid, Kaliumoxid oder Zinkoxid, weist eine Dichte von mindestens 2,45 g/cm³ und eine Brechzahl von mindestens 1,520 auf. Bleikristall enthält oft mehr als 24 % an Bleioxid.

Emailglas ist ein Hohlglas, das mit Emailfarben (deckend oder durchsichtig) bemalt ist. Bereits in der römischen Kaiserzeit war Emailglas in Ägypten bekannt. Im 3. und 4. Jahrhundert war es schon im Rheinland, im 12. bis 14. Jahrhundert besonders im Orient verbreitet. Die Kenntnisse der Email-Dekoration von Glas gelangten über Venedig im 16. Jahrhundert wieder nach Europa. [3]



AUFsätze



Der Betrieb in einer Glashütte von Murano.

Farbige Gläser

Millefioriglas (ital. *Mille fiori*: tausend Blumen), auch Mosaikglas genannt, ist ein aus verschiedenfarbigen Glasstangen hergestelltes Glas. Nach der so genannten Millefiori-Technik werden die Stangen zunächst zu einem Bündel zusammengeschnitten, dass der Querschnitt ein blumenartiges oder auch geometrisches Muster ergibt. Diese sehr komplizierte Technik stammt aus der Antike und wurde im 15. Jahrhundert auf Murano von den venezianischen Glasbläsern wieder angewendet.

Als *Achatglas* (oder Onyxglas) werden Glasgefäße bezeichnet, die sich aus mehreren Schichten eingefärbter Glasmasse zusammensetzen. Dieses sehr kunstvolle Glas wird durch Ineinandergießen verschiedenen Glasschmelzen erzeugt. Auf diese Weise sollte die Maserung geschliffener Edelsteine nachgeahmt werden. Auch diese Technik geht auf ägyptische Werkstätten zur Zeit des Ptolemäerreiches (Ptolemäer: makedonische Dynastie, die nach Alexander d. Gr. von 323 bis 30 v. Chr. Ägypten beherrschte) zurück und wurde im 15. Jahrhundert in Venedig wieder angewendet.

Grünes Glas, bzw. ein meist unerwünschter Grünton, kommt durch die Verunreinigung der Rohstoffe (Silikate) durch Eisen zustande. Mit Hilfe der *Glasmacherseife*, durch den Zusatz von Braunstein (Mangandioxid) erzielte man eine Entfärbung. Chemische Vorgänge spielen hierbei folgende Reaktionen in der Schmelze eine Rolle:

Zunächst werden Eisen(II)-Ionen durch Mangan(IV) im Braunstein zu Eisen(III)-Ionen oxidiert und dabei Mangan reduziert, zum Mn(III)-Ion. Die violette Farbe des Mn(III)-Ions wird durch die Gelbfärbung der Fe(III)-Ionen (Komplementärfarbe) aufgehoben. Durch Eisen-Ionen lassen sich

somit gewünschte Färbungen auch erzielen – so gelb-braune Farbtöne durch Fe(III) bzw. blau-grüne Farbtöne durch Fe(II). Kupfer(II)-Ionen ergeben eine schwach blaue, Kobalt(II)-Ionen eine intensiv blaue (in Boratgläser jedoch rosa) Färbung. Mit Nickel(II)-Ionen lassen sich je nach Glasart grau-baune, gelbe, grüne, blaue bis violette Farbtöne erzeugen. Chrom(III)-Ionen ergeben ein grünes, Chromat-Ionen ein gelbes Glas. Vanadium(III)-Ionen färben Silikatgläser grün, Boratgläser jedoch braun. Wird Titandioxid reduzierend in Glas geschmolzen, so entsteht durch Titan(III)-Ionen eine violette Farbe. Die Elemente Neodyn bzw.

Praseodym (jeweils in der Oxidationsstufe +3) erzeugen in Glas rot-violette bzw. schwach gelbe Farbtöne. [4]

Glas aus Murano in der Warenkunde des 19. Jahrhunderts

In den Fachbüchern der Warenkunde im 19. Jahrhunderts wurden Glaswaren ausführlich vorgestellt. Manche Detailinformationen sind auch heute nur dort niedergeschrieben und in der heutigen Fachliteratur nicht mehr enthalten. So wird in einem „Handbuch der Allgemeinen Warenkunde“ von 1861 [5] Glas mit allen Techniken und Varianten auf 17 Seiten vorgestellt. Dort ist im Zusammenhang mit Murano u.a. zu lesen:

„*Millefioriglas* (wörtlich ‚Tausendblumenglas‘) ist die ehemals ausschließlich in Murano bei Venedig erzeugte Glasarbeit, welche, eingeschlossen in einer farblosen Glasmasse, eine große Anzahl symmetrisch geordneter oder sonst gefällig gruppirter verschiedenfarbiger Glaskörperchen von Blumen- oder Sternenform enthält. Besonders Briefbeschwerer und Stockknöpfe werden aus dieser sehr schwierig herstellbaren Glasgattung gearbeitet...“

Über das *Aventuringlas* (Glas, das glitzernde, mit bloßem Auge sichtbare Teilchen aus Chrom(III)- oder Eisen(III)oxid enthält; verbreitet im 17./18. Jahrhundert) schreiben die Autoren:

„Die alten venetianischen Glaskünstler brachten früher eine eigenthümliche Glassorte, das *Avanturinglas*, in den Handel, welches theuer bezahlt und wie ein Edelstein verwendet wurde und die Nachahmung eines Halbedelsteins gleichen Namens war. – Das *Avanturinglas*, das an Schönheit dem Mineral, nach welchem es benannt ist, weit übertrifft, ist braungelb von Farbe und zugleich



Verkaufsausstellung mit farbigen Glasfiguren.



goldglänzend; letztere Eigenschaft rührt von den unzähligen, gelbmetallischen, krystallinischen Flimmerchen in der Glasmasse her und gewährt, besonders bei Kerzenlicht, einen sehr schönen Anblick...“

Über venezianische Spiegel wird u.a. in einer Warenkunde aus dem Jahr 1880 [6] berichtet:

„Vorzügliche Spiegel werden in Venedig, besonders auf der Insel Murano, gemacht, sie zeichnen sich durch einen bläulichen Schein aus; der Absatz derselben war früher bedeutender;...“ Und einen Absatz danach ist zu lesen:

„Die zum Sticken angewendeten *Perlen* werden in unübertroffener Art vorzüglich in Murano und Venedig angefertigt...“

Wer heute Venedig und die Insel Murano besucht, wird neben Qualitätsware, die ihren Preis hat, vor allem auch Kitsch aus der Massenproduktion angeboten bekommen. Ein Gang durch eine Glasfabrik lohnt sich auf jeden Fall, sowohl durch die Hallen mit den Schmelzöfen und der Vorführung des Glasblasens, des Glasdrehens und -biegens, als auch durch die Ausstellungs- und Verkaufsräume.

CLB

Literatur

- [1] Rob, Gerda: Venedig, ADAC Verlag, München, 4. Aufl. 2004
- [2] Pöschl, Viktor: Allgemeine Warenkunde, Enke Verlag, Stuttgart 1912
- [3] Brockhaus. Die Enzyklopädie, Brockhaus, Mannheim und Leipzig, 20. Aufl. 2001
- [4] Pfaender, Heinz G.: Schott-Glaslexikon, München 1980, S. 34
- [5] Schwarzkopf, S.A. u. K. Seubert: Handbuch der Allgemeinen Warenkunde für das Selbststudium wie für den öffentlichen Unterricht. Erster Band, Verlag Engelhorn, Stuttgart 1861
- [6] Erdmann-König: Grundriss der allgemeinen Warenkunde. Zum Gebrauche für Handels- und Gewerbschulen sowie zum Selbststudium entworfen von Dr. Otto Linné Erdmann, weil. ord. Prof. der Chemie an der Universität Leipzig, 10. Aufl., Barth-Verlag, Leipzig 1880.

Terminankündigungen

19. und 20. März 2007, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Lotharstraße, Hörsaal MD 162

Anmeldung bei Prof. Dr. H.-M. Kuß, Fax 0203/379-2108, E-Mail kuss@lims.uni-duisburg.de

Der Deutsche Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie (DASp) veranstaltet gemeinsam mit der Universität Duisburg-Essen, der Fachhochschule Münster, der Universität Hamburg und dem ISAS – Institute for Analytical Sciences ein Treffen von **Anwenden der Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionspektrometrie** sowie verwandter Methoden der Feststoffanalytik. Ziel des Anwendertreffens ist es, Forschung und Industrie zusammenzuführen. In Kurzvorträgen wird über instrumentelle Neuentwicklungen, Lösungen aktueller Fragestellungen und insbesondere über den Einsatz

dieser Methoden in Laboratorien verschiedenster Bereiche der Industrie berichtet.

Sonntag 11. März 2007, Lüneburg, Braunschweig, Magdeburg

Tag der offenen Tür, Dr. von Morgenstern Schulen

Kostenlose Workshops: 1. Biologie: Aufbau und Inhalt von Laubblättern; Der DNA auf der Spur; 2. Chemie: Chemische Zauberstunde II; 3. Pharmazie: Gepflegte Lippen im Frühjahr/Lippenpflegestift; 4. Kosmetik: Gepflegte Hände/Füße; 5. Bewerben: Bewerbungsschreiben... eine Welt voller Fallstricke. Die Orte der Workshops sind im Internet veröffentlicht. Um Anmeldung wird gebeten. www.morgenstern-schulen.de

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Die beliebten Fragen aus dem CLB-Memory gibt es auch als Buch (244 Seiten mit ca. 80 Abbildungen; ISBN 3-9810449-0-8). Hier stehen Antworten und ausführliche Erläuterungen dazu. Die Themen werden zudem durch einen geschichtlichen Rückblick und Randinformationen in einen Gesamtzusammenhang eingeordnet. Karikaturen von Ans de Bruin lockern die harte Arbeit beim Lösen der Fragen auf.

Preis je Buch: 24,50 Euro incl. MWSt. und Versand.

Alles Repetito – oder was???

Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Dieses Buch gibt Einblicke in die Chemie und angrenzende Naturwissenschaften in Form von Einführungen in verschiedene Gebiete, Fragen und den dazugehörigen Antworten. Es wendet sich an alle, die Grundlagenwissen festigen wollen. Oberstufenschüler mit Schwerpunkt Chemie/Naturwissenschaften, Auszubildende, Schüler an technischen Fachschulen und auch Studenten in den ersten Semestern von Chemie und Biologie, insbesondere auch in den Bachelor-Studiengängen, können Gelerntes wiederholen und vertiefen, aber auch Neues erfahren. Wer seit Jahren im Labor steht, dem macht es Spaß, sein Wissen kurzweilig zu überprüfen und auf dem neuesten Stand zu halten. So haben es die CLB-Leser berichtet, die diese Art von Fragen aus der Zeitschrift kennen. Über 100 Abbildungen und Tabellen erleichtern das Verständnis des Textes; gelegentlich unterbricht ein Comic den Ernst des Stoffes.

ISBN 3-9810449-0-8



9 783981 044904

Bulmahn
Kickuth

Alles Repetito – oder was???

Rubikon

Alles Repetito – oder was???

fragt der Bachelor die Laborantin



Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 91,35 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 12,80 Euro, Ausland: 23,20 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, Bammertaler Straße 6–8, 69251 Gaiberg, schriftlich widerrufen. Zur Wahrung der Frist genügt die rechtzeitige Absendung des Widerrufs. Gesehen, gelesen, unterschrieben. Ich bestätige die Kenntnisnahme des Widerrufsrechts durch meine 2. Unterschrift.

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für 91,35 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem MEMORY-Teil (Firmenabos nach Staffelpreis; siehe www.clb.de).

**Dazu als Abogeschenk das CLB-Buch
Alles Repetito – oder was???**

CLB – Memory

Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,

Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

Januar 2007

Nationale Referenzlaboratorien

Ein wichtiges Instrument im Verbraucherschutz

Referenzlaboratorien sind von der Europäischen Kommission (Gemeinschaftliche Referenzlaboratorien – CRLs) oder der Bundesregierung (Nationale Referenzlaboratorien – NRLs) auf der Grundlage gemeinschaftlicher oder nationaler Rechtsvorschriften ernannte Laboratorien, die mit besonders hoher Qualifikation auf dem jeweiligen Fachgebiet ausgestattet sind. 16 von bundesweit 35 Referenzlaboratorien befinden sich am Bundesinstitut für Risikobewertung.

Sie zeichnen sich neben ihrer Fachkompetenz durch ein hohes Maß an Unabhängigkeit aus, auch Länder übergreifend. Gemeinsam mit den Behörden der Länder werden hier die Standards erarbeitet, nach denen die in der Lebensmittelüberwachung tätigen Untersuchungslaboratorien arbeiten. Referenzlaboratorien fungieren auch als Schiedsstelle im Falle unklarer oder strittiger Befunde. Neue Untersuchungsmethoden werden entwickelt und validiert, mit denen schädliche Stoffe und Mikroorganismen in Lebensmitteln, Bedarfsgegenständen und Produkten zuverlässig und gerichtsfest nachgewiesen werden können. „Dass inzwischen 16 der 35 Nationalen Referenzlaboratorien in Deutschland am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) angesiedelt sind, zeugt von

der hohen wissenschaftlichen Qualität unserer Arbeit“, erklärt BfR-Präsident Professor Dr. Dr. Andreas Hensel.

Nationale Referenzlaboratorien (NRL) im Bereich der Lebensmittelsicherheit werden vom Bundesminister für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz ernannt und der Europäischen Kommission gemeldet. Der Ernennung geht ein Bewerbungsverfahren voraus, in dem die nach Ansicht von Experten für die Referenzfähigkeit qualifizierten Teilnehmer ausgewählt werden.

Neben der Entwicklung von Analysemethoden und der Schiedsfunktion gehören auch die Aus- und Weiterbildung von Fachleuten aus den Überwachungsbehörden der Bundesländer und die Bereitstellung von Referenzmaterial zu den Aufgaben von Referenzlaboratorien. Als Referenzmaterial bezeichnet man Proben mit bekannten Gehalten an zu untersuchenden Stoffen oder Mikroorganismen. Derartige Proben dienen der Überprüfung der angewandten Methode und sind damit für die Qualitätssicherung unverzichtbar. In einigen mikrobiell ausgerichteten Nationalen Referenzlaboratorien (zum Beispiel im NRL für Salmonella sowie im NRL für Escherichia Coli und verotoxinbildende E. coli) werden die von den Überwachungsbehörden der Bundesländer eingesandten, aus Lebensmittel-

oder Umweltproben isolierten Keime (Isolate) mit modernen serologischen und molekularbiologischen Methoden analysiert und charakterisiert. So können Infektketten aufgeklärt und Schutzmaßnahmen für den Verbraucher eingeleitet werden.

Die Ernennung zum Nationalen Referenzlaboratorium ist widerrufbar. Daher wird regelmäßig überprüft, ob die damit verbundenen Aufgaben mit kontinuierlicher Qualität erfüllt werden. „Ein Referenzlaboratorium setzt immer den Qualitätsmaßstab für alle anderen“, sagt Professor Dr. Dr. Andreas Hensel.

Folgende Nationale Referenzlaboratorien sind nunmehr im BfR angesiedelt:

- NRL für Salmonellen
- NRL zur Überwachung von marinen Biotoxinen
- NRL für die Überwachung von Viren und Bakterien in zweischaligen Weichtieren
- NRL für *Listeria monocytogenes*
- NRL für Koagulase-positive Staphylokokken einschließlich *Staphylococcus aureus*
- NRL für *Escherichia coli* einschließlich verotoxinbildende *E. coli*
- NRL für *Campylobacter*
- NRL für Trichinellen
- NRL für Antibiotikaresistenz
- NRL für tierisches Protein in Futtermitteln

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) wurde am 1. November 2002 als Anstalt des öffentlichen Rechts errichtet, um den gesundheitlichen Verbraucherschutz zu stärken. Das Institut gehört zum Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), ist aber in seiner wissenschaftlichen Bewertung und seiner Forschung weisungsunabhängig.

Auf der Grundlage international anerkannter, wissenschaftlicher Bewertungskriterien erarbeitet das BfR Gutachten und Stellungnahmen zu Fragen der Sicherheit von Lebensmitteln, Stoffen und Produkten. Die Arbeit des BfR für den gesundheitlichen Verbraucherschutz zeichnet sich durch ihren wissenschaftlichen, forschungsbasierten Ansatz aus. Gestützt auf seine gesundheitlichen Bewertungen formuliert das Institut Handlungsoptionen zur Risikominimierung und berät so die zuständigen Bundesministerien und andere Einrichtungen des Risikomanagements. Das BfR kooperiert mit einer Vielzahl nationaler und internationaler, staatlicher und nichtstaatlicher Einrichtungen und ist der nationale Partner der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA).

Forschung des BfR

Das BfR hat den gesetzlichen Auftrag, Forschung zu betreiben, soweit diese in engem Bezug zu seinen Tätigkeiten steht. Das Institut ist in seiner wissenschaftlichen Bewertung und Forschung unabhängig. Es betreibt auf anwendungsnahe Ziele gerichtete Forschung und führt wissenschaftliche Untersuchungen durch, die für die Wahrnehmung seiner gesetzlichen Aufgaben nötig sind. Das BfR sichert und fördert so den wissenschaftlichen Sachverstand für eine von wirtschaftlichen Interessen unabhängige, international anerkannte Kompetenz und Expertise für die Risikobewertung.

Die Forschung im BfR konzentriert sich auf die vom Gesetzgeber festgelegten Arbeitsschwerpunkte:

- Bewertung von Lebens- und Futtermitteln in Hinsicht auf die mikrobiologische und stofflich-chemische Sicherheit
- Sicherheit von Stoffen (Chemikalien), Sicherheit von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden
- Sicherheit von verbrauchernahen Produkten (Bedarfsgegenstände, Kosmetika, Tabakerzeugnisse, Textilien und Lebensmittelverpackungen)
- Entwicklung, Bewertung und Validierung von Ersatz- und Alternativmethoden zu Tierversuchen
- Risikokommunikation
- Forschungsprogramm

Das Forschungsprogramm des BfR orientiert sich am Forschungsplan des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) und dem Forschungsbedarf gemäß seinen gesetzlichen Aufgaben. Das Forschungsprogramm ist mittelfristig angelegt und wird jährlich evaluiert.

Neben der eigenen Forschungstätigkeit pflegt das BfR enge Kontakte auf nationaler und internationaler Ebene sowohl in Form von gemeinsamen Forschungsvorhaben als auch durch den wissenschaftlichen Erfahrungsaustausch.

Zur Erledigung seiner gesetzlichen Aufgaben stand dem BfR ein Budget zur Verfügung, das im Jahr 2006 rund 50,1 Millionen Euro umfasst. Mehr als 5,5 Millionen Euro stehen davon für Forschungszwecke, einschließlich rund 1,4 Millionen Euro aus Drittmitteln im Wesentlichen aus EU-Forschungsprojekten, zur Verfügung.

- NRL für Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung
- NRL für Materialien, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- NRL für Mykotoxine
- NRL für Dioxin und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln
- NRL für die Epidemiologie der Zoonosen
- Obergutachterstelle für die Auslandsweinkontrolle

Folgende weitere Einrichtungen arbeiten als Referenzlaboratorien:

Die Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel in Karlsruhe für Milch und Milcherzeugnisse sowie Anisakis (Rundwürmer bei Meeresfischen).

Das Bundesforschungsinstitut für Tiergesundheit (Friedrich Löffler Institut) auf der Insel Riems bei Greifswald für Echinokokkose, transmissible spongiforme Enzephalopathien und zwölf weitere anzeigepflichtige Tierseuchen.

Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit in Bonn für Rückstände von Tierarzneimitteln und Schadstoffen in Lebensmitteln tierischer Herkunft, Pestizidrückstände, Schwermetalle in Lebens- und Futtermitteln und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Weitere Informationen findet man unter www.bfr.bund.de.

Reinigen von Laborgeräten

Chemisch durchaus lehrreich

Volker Wiskamp, Hochschule Darmstadt, Fachbereich Chemie- und Biotechnologie, und Wolfgang Proske, Schulchemiezentrum Wittenberg

Die Stunde nähert sich dem Ende; die durchgeführten Experimente haben gut geklappt und waren für die Schüler spannend und lehrreich. Doch nun sind da die vielen verschmutzten Laborgeräten – Spülen ist angesagt. Wer kennt diese Situation nicht? Die meisten Schüler sehen zwar ein, dass fachgerechtes Entsorgen von Versuchsresten aus ökologischen Gründen notwendig ist und Saubermachen und Aufräumen zum Abschluss eines Experimentes dazu gehören, sie empfinden das Spülen aber doch als vorwiegend lästig, nicht selten sogar als ekelig. Vielleicht kann der Assoziation „Spülen = Dreckarbeit“ im Chemieunterricht entgegen gewirkt werden, wenn den Schülern bewusst gemacht wird, dass das Saubermachen in vielen Fällen chemischen Sachverstand erfordert. Wie sich chemische Lehrinhalte beim Spülen vermitteln lassen wird im Folgenden an ausgewählten Beispielen erläutert.

Fett- und Öl-Reste

Es wurden Versuche zur Lebensmittelchemie durchgeführt. Fett- und Öl-Reste in den Gefäßen werden so weit es geht mit Küchenpapier entfernt. Dann noch an den Gefäßwänden haftende Reste kann man zwar gut mit Benzin oder Aceton ablösen, doch ist dies aus ökologischen Gründen nicht ratsam. Besser ist es, die Gefäße einen Tag in eine Schüssel mit Wasser zu legen,

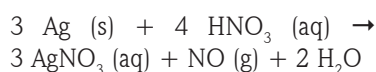
dem reichlich Spülmittel zugesetzt wird.

Dabei nutzt man den physikalisch-chemischen Sachverhalt aus, dass das amphiphile Tensid sich mit seiner unpolaren Alkylkette zum Fett beziehungsweise Öl hin und mit seiner polaren Kopfgruppe zum Wasser hin orientiert und als „Haftvermittler“ zwischen den an sich nicht mischbaren Stoffen fungiert. Es entsteht eine Öl-in-Wasser-Emulsion, die mit Bürste und fließendem Wasser leicht entfernt werden kann.

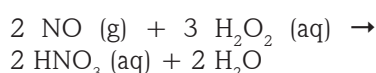
Silber-Reste

Schüler sind fasziniert von Glasgefäßen, die sie selbst versilbert haben. Die gelungenen Kunstwerke nehmen sie gerne mit nach Hause. Nicht so angenehm ist es hingegen, solche Glasgefäße zu reinigen, bei denen sich kein schöner Silberspiegel gebildet hat und die lediglich Silberflecken an den Innenwänden aufweisen.

Da hilft die Bürste alleine oft nicht. Vielmehr muss das Edelmetall oxidativ in Lösung gebracht werden, mit Salpetersäure:

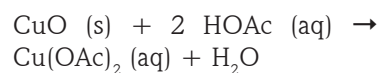


Nachteilig dabei ist, dass bei dieser Reaktion toxische nitrose Gase, NO und das daraus durch Weiteroxidation an der Luft entstandene NO₂, entweichen. Das kann man aber vermeiden, wenn man der zur Gefäßreinigung verwendeten Salpetersäure etwa Wasserstoffperoxid-Lösung zugibt. Letzteres oxidiert nämlich das primär entstandene Stickoxid zu nicht flüchtiger Salpetersäure:

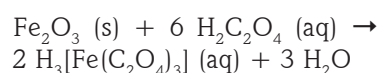


Hydroxid-Reste und Rost

Aus zahlreichen Metallsalzlösungen fallen nach Zugabe von Natronlauge schwerlösliche Hydroxide beziehungsweise Oxid-Hydrate aus. Eisen- und Kupferhydroxid beziehungsweise -oxid haften gut an den Gefäßwänden. Mit Hilfe einer Neutralisationsreaktion kann man Abhilfe schaffen; denn mit einer Waschsäure, in der Regel reicht verdünnte Essigsäure, gehen die basischen Stoffe leicht in Lösung:

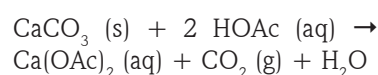


Wenn Eisensalz-Lösungen verspritzen und eintrocknen, bleiben Rost-Flecken. Diese lassen sich mit einer Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure besonders effizient entfernen. In diesem Fall fördert die Bildung des Oktaeder-Komplexes Trisoxalatoferat(III) das Auflösen des Eisenoxids:



Kalk-Reste

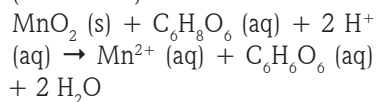
Kalk-Reste entstehen nicht nur bei Experimenten zur Calcium-Chemie, sondern auch, wenn Glasgeräte am Ende des Reinigungsprozesses nicht mit destilliertem, sondern mit Leitungswasser gespült werden und danach an der Luft trocknen. So wie zu Hause beim Entkalken der Kaffeemaschine verwendet man zur Entfernung von schwerlöslichem Calciumcarbonat verdünnte Essigsäure:



Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von Kohlenstoffdioxid, das in die Luft entweicht.

Braunstein-Reste

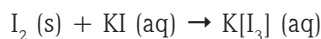
Beim Arbeiten mit Mangan-Verbindungen, insbesondere Kaliumpermanganat, verbleiben fast immer Braunstein-Reste in den Gefäßen. Diese lassen sich im sauren Medium reduktiv auflösen. Als saures Reduktionsmittel empfiehlt sich Ascorbinsäure (Vitamin C):



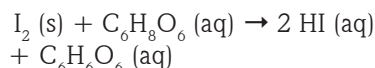
Iod-Reste

Wenn Stärke-Nachweise mit Iod durchgeführt werden, geht leicht ein Tropfen der alkoholischen Iod-Lösung daneben, und

schon hat man einen braunen Fleck auf dem Tisch. Dieser kann mit Kaliumiodid-Lösung beseitigt werden, denn Iod bildet mit Iodid ein wasserlösliches Komplexsalz:



Alternativ kann der Iod-Fleck mit Ascorbinsäure reduktiv entfernt werden:



Chemikalien-Flecken auf der Haut

Dass Schüler mit Permanganat oder Iod gearbeitet haben, lässt sich in der Regel durch einen Blick auf ihre Hände beweisen. Dort befinden sich nämlich Braunstein- oder Iod-Flecken.

Jetzt haben die Schüler zwei Möglichkeiten, die Flecken los zu werden. Entweder sie warten, bis sich die Hornhaut regeneriert hat und der Fleck rausgewachsen ist, oder sie reiben die braunen Stellen mit angefeuchtetem Vitamin C-Pulver (Erklärung siehe oben). So wird „Reinigungs“-Chemie im wahren Sinne hautnah erlebt!

Ein Chemie-Handwerk-Kanon in fünf Stufen

Vom Kindergarten bis zum Abitur

Volker Wiskamp, Hochschule Darmstadt, Fachbereich Chemie- und Biotechnologie, und Wolfgang Proske, Schulchemiezentrum Wittenberg

Der ewigen Klage über die mangelnden Vorkenntnisse der Schüler schließe ich mich an und moniere, dass viele meiner Studierenden vom „Abiturwissen Chemie“ zu wenig wissen, nicht nur, was die theoretischen Lehrinhalte anbelangt, sondern auch in Hinblick auf die experimentell-handwerklichen Fähigkeiten. Dabei sollte es eigentlich recht einfach sein, die Abiturienten als „Kleine Chemielaboranten“ ins Studium zu schicken. Dies setzt nur voraus, dass experimentelle Fähigkeiten kontinuierlich entwickelt werden. Dazu wird im Folgenden ein fünfstufiger Prozess, beginnend im Kindergarten, vorgeschlagen – mit der höflichen Bitte, diesen Chemie-Handwerk-Ka-

non zu variieren, weiter zu entwickeln, der jeweiligen Unterrichtsgestaltung anzupassen und so im breiten Maßstab umzusetzen.

Detaillierte Versuchsvorschriften, die mein Projektpartner W. Proske und ich in Arbeitsgemeinschaften und im Regelunterricht mit Kindern und Jugendlichen mehrfach erprobt haben, stehen auf meiner Web-Seite [1].

Stufe I – im Kindergarten

Schmelzen von Eis und Kochen von Wasser: Herdplatte und Kochtopf kennen die Kinder von zu Hause. Nun erleben sie exemplarisch, dass man diese Dinge auch für physikalisch-chemische Experimente gebrauchen kann. Sie geben einige Eiswürfel in den Topf, stellen die Heizung an, unter Aufsicht natürlich, und beobachten das Schmelzen des Eises und wie das Wasser schließlich anfängt zu siedeln.

Umfüllen von Luft unter Wasser: Ein Vorversuch für

das später im Chemieunterricht öfters durchgeführte pneumatische Auffangen von Gasen. Die Kinder drücken ein Glas umgekehrt unter Wasser. Beim allmählichen Kippen des Gefäßes blubbert die im Glas enthaltene Luft nach oben. Sie kann in einem zweiten, mit Wasser gefüllten und mit der Öffnung nach unten gehaltenen Glas aufgefangen werden.

Löschen einer Kerze durch Ersticken: Feuer kann gefährlich werden; das wissen die Kinder. Die Mädchen und Jungen lernen, wie sie eine Kerzenflamme mit einem übergestülpten Glas ersticken können. Die potentielle „Gefahr“ ist beseitigt, und die Kinder haben eine erste Ahnung, wie bedeutend der korrekte Umgang mit Gefahrstoffen und die Abwendung von Gefahren in der Chemie ist.

Filtration von Schmutzwasser: Die Kinder verschmutzen Wasser mit etwas Sand und reinigen es anschließend wieder durch Filtration. Dabei lernen

sie Trichter und Filterpapier und ein wichtiges Trennverfahren kennen.

Gewinnung von Salz aus Salzwasser: Nachdem die Kinder Salzwasser hergestellt haben, werden sie gefragt, wie man das Salz zurück gewinnen kann. Mit einer einfachen und in der Chemie sehr wichtigen Arbeitstechnik, man lässt das Salzwasser in einer Schale verdunsten und findet dann schöne Salzkristalle vor.

Rundfilterchromatographie von Filzschreiberfarben: Diese analytische Arbeitstechnik fasziniert die Kleinen besonders. Wasser, das über einem schwarzen Filzschreiberkreis läuft, beweist, dass das Schwarz eine Mischfarbe ist.

Herstellung eines Brausegetränkes: Genaues Dosieren von 1 Löffel Natriumhydrogencarbonat, 1 Löffel Zitronensäure, 5 Löffeln Zucker, Mischen, Überführen eines Teils der Mischung in ein Glas, Wasser zugeben, das Ergebnis ihrer ersten präparativ-chemischen Arbeit wird von der Jungforschern mit Begeisterung verköstigt.

Härten von Baugips: Baugips, mit Wasser verrührt, wird nach einiger Zeit zu einer steinharten Masse. Mit diesem Experiment erleben die Kleinen, wie nützlich eine chemische Reaktion sein kann; denn gerne bauen sie mit Hilfe von Gips lustige Figuren.

Stufe II – in der Grundschule

Erhitzen im Becherglas: In der Grundschule werden die Jungen und Mädchen mit dem Kartuschenbrenner vertraut gemacht und kennen dann die wichtigste Heizquelle im Schullabor. Ein Dreifuß mit Keramiknetz wird über dem Brenner platziert und ein Becherglas darauf gestellt. In das Glas wurde zuvor etwas Wasser gegeben, aus der Spritzflasche. Nun wird das Wasser bis zum Sieden erhitzt. Die Temperatur wird dabei mit einem Thermometer gemessen.

Erhitzen im Reagenzglas: Dieser im Chemieunterricht häufige Vorgang kann gar nicht oft genug geübt werden. Zunächst nur mit Wasser, damit die Kinder im Falle eines Siedeverzug und Hautkontakt mit den Spritzern mit einem lehrreichen Schrecken davon kommen.

Umgang mit Tropfpipette und Tüpfelplatte: Da das tropfenweise Dosieren von Flüssigkeiten im Chemielabor immer wieder eine Rolle spielt, sollten es bereits die Grundschüler üben. Sie lernen das Aufsaugen der Flüssigkeit (Wasser) mit einer Pipette und zählen die Tropfen, die sie in ein Reagenzglas oder auf eine Tüpfelplatte geben.

Modellversuche zum Kennenlernen ätzender oder brennbarer Stoffe: Das Gefahrensymbol „ätzend“ verstehen die Jungen und Mädchen, wenn sie ein Stückchen Marmor oder Magnesium-Band mit Essigessenz auflösen oder Milch damit in einen unansehnlichen Brei verwandeln. Um den Jungforschern das Gefahrensymbol „leicht entzündlich“ verständlich zu machen, eignet sich folgender Versuch: Auf dem Schulhof werden in einer Porzellanschale etwas Ethanol und zum Vergleich verschiedene Ethanol/Wasser-Mischungen (8:2, 6:4, 4:6, 2:8), bereitet in einem Messzylinder, angezündet. Dauer und Intensitäten der Brände werden interpretiert. Lehrreich und lustig ist es auch, etwas Alleskleber, auf dessen Tube das Flammen-Symbol steht, auf einen Löffel zu geben und anzuzünden.

Umgang mit analytischen Teststreifen: Die Kinder untersuchen den Vitamin C-Gehalt von Orangensaft mit handelsüblichen Teststreifen und beantworten anschließend rechnerisch (Hypothesenbildung) und experimentell die Frage, wie sich der Vitamin-Gehalt verändert, wenn der Saft mit unterschiedlichen Mengen Wasser verdünnt wird.

Stufe III – in der Unterstufe

Glasbearbeitung: Das Formen des wichtigen Werkstoffes Glas macht Unterstufenschülern besonderen Spaß. Doch Vorsicht: unbedingt Schutzbrille tragen! Denn wenn Glasrohre angeritzt und gebrochen und im erhitzten Zustand gebogen oder gezogen werden, können schon einmal Glassplitter fliegen.

Bestimmung der Dichten von Flüssigkeiten und Feststoffen: Es geht darum, Volumina und Gewichte zu bestimmen. Genau 10 Milliliter einer Flüssigkeit (Wasser, Ethanol, Benzin) werden in einem Messzylinder abgefüllt und auf einer tarierten Waage gewogen. In einem zweiten Experiment wird ein Messzylinder mit genau 50 Millilitern Wasser gefüllt, dann werden etwa 20 Gramm ausgewogene Marmorstückchen, kleine Kieselsteine oder Zink-Granalien in den Messzylinder gegeben und der resultierende Wasserstand gemessen. Abschließend müssen die Mädchen und Jungen die ermittelten Massen und Volumina korrekt in den Taschenrechner eingeben und haben dann insgesamt gelernt, dass Messen und Rechnen wesentliche Operationen im Alltag eines Chemikers sind.

Kristallzüchtung: Herstellen einer heiß-gesättigten Kalialaun-Lösung, Filtration und langsames Abkühlen sind die Arbeitstechniken, die erforderlich sind, um schöne Kristalle zu erhalten. Es sollte nicht versäumt werden, die Kinder kleine Kristalle unter dem Mikroskop betrachten zu lassen. Das ist nicht nur optisch faszinierend, sondern macht die Jungforscher auch mit einem im wissenschaftlichen Labor häufig verwendeten Analysegerät vertraut.

Nachweis von Stärke: Exemplarisch werden die Unterstufenschüler mit der Durchführung einer chemischen Nachweisreaktion vertraut. Zunächst stellen sie eine Stärke-Lösung her, ver-

setzen diese mit einigen Tropfen Iod-Lösung und überzeugen sich davon, dass immer dann eine tiefblaue Farbe auftritt, wenn Stärke und Iod zusammen kommen (Blindprobe). Danach sollen sie prüfen, welche der folgenden Haushaltsstoffe Stärke enthalten: Mehl, Zucker, Salz, Sonnenblumenöl, Reis, Kartoffeln. Wir haben es noch nicht erlebt, dass die Schüler zu falschen Resultaten gekommen sind.

Zentrifugieren: Mit der Arbeitsfolge, Milch mit Essig zu versetzen, die Mischung in ein Zentrifugenglas zu geben, zu zentrifugieren und abschließend die von den Milchproteinen getrennte Molke abzugießen, lernen die Schüler eine weitere nützliche Arbeitstechnik im Chemie-Labor kennen.

Prüfen auf elektrische Leitfähigkeit: Dieser Versuch vermittelt den Schülern exemplarisch, dass auch physikalische Prüfverfahren zum Arbeitsalltag eines Chemikers gehören. Zunächst müssen die Jungen und Mädchen mit Hilfe eines Glühbirnchens, einer Fassung dafür, Kabeln, Krokodilklemmen und einer Batterie einen geschlossenen Stromkreis bauen. Dann sollen sie verschiedene Gegenstände (Glasstab, Holzstab, Nagel, Aluminiumfolie) in den Kreis integrieren und aussagen, welche Stoffe den elektrischen Strom leiten, so dass die Glühbirne leuchtet, und welche nicht.

Das Phänomen der Oberflächenspannung: Es ist für die meisten Jungforscher verblüffend, dass man eine Büroklammer, die auf der Wasseroberfläche liegt, durch Zugabe von etwas Spülmittel versenken kann. Im Vorfeld ist es für die Kinder eine echte manuelle Herausforderung, die Büroklammer mit Hilfe einer Pinzette auf die Wasseroberfläche zu legen, ohne dass sie untergeht. Deshalb eignet sich dieses Versuch besonders gut, um den Schülern

die für einen versierten Experimentator nötige Fingerfertigkeit beizubringen.

Stufe IV – in der Mittelstufe

Destillation von Rotwein: Mittelstufenschüler können mit dem Aufbau und Betrieb einer sehr wichtigen Apparatur im Chemielabor vertraut gemacht werden; eine handwerklich recht anspruchsvolle Aufgabe. Sie bauen Heizpilz, Kolben, Vigreux-Kolonne, Claisenaufsatz, Thermometer, Liebig-Kühler mit Wasserab- und -zuleitung, Vorstoß, Spinne und Vorlagekölbchen an einem Stativ spannungsfrei, gerade und dicht zusammen, befüllen den Destillierkolben mit Rotwein und Siedesteinen und führen eine fraktionierte Destillation durch.

Ausschütteln: Die Schüler geben eine wässrige Iod/Kaliumiodid-Lösung in einen Schütteltrichter und schütteln sie mit Benzin aus. Dann trennen sie die untere bräunliche wässrige Phase von der oberen violetten organischen Phase. Mit dem Versuch haben sie exemplarisch das häufigste im Labor verwendete flüssig/flüssig Extraktionsverfahren kennen gelernt.

Umgang mit dem Kolbenprober: Beim Arbeiten mit Gasen ist der Kolbenprober ein nützliches Arbeitsgerät. Dessen Funktion können die Schüler studieren, indem sie ihn mit eingeschobenem Stempel über einen Schlauch an einen Rundkolben mit Schlaucholive anschließen und den Rundkolben dann in einem Wasserbad erwärmen. Dabei dehnt sich die Luft im Innenraum aus und schiebt den Stempel nach außen.

Trocknen im Exsikkator: Mit dem Exsikkator lernen die Jugendlichen ein Gefäß kennen, das evakuiert werden kann. Sie legen einen ganz leicht aufgeblasenen Luftballon in das Gefäß und saugen mit einer Wasserstrahlpumpe die Luft ab, wobei sich der Ballon, dessen Gasfüllung nicht entweichen kann, auf-

bläht. Nach diesem Vorversuch wiegen die Schüler 10 Gramm Wasser in einer Porzellanschale und 50 Gramm wasserfreies Calciumchlorid in einer zweiten Schale ab, stellen beide Schalen in den Exsikkator und evakuieren ihn. Nach einer Woche vergleichen sie, wie viel Wasser in der ersten Schale fehlt und um wie viel Gramm das Trockenmittel in der zweiten Schale schwerer geworden ist. Mit diesem Experiment wird den Schüler die Funktion des Exsikkators als Trockengerät verständlich.

Abnutschen: Die Wasserstrahlpumpe brauchen die Jugendlichen auch für die Saugfiltration. Zum Erlernen dieser Arbeitstechnik stellen sie einen Brei aus Wasser und Blumenerde her und geben ihn auf das angefeuchtete Rundfilterpapier in einer Saugflasche sitzt. Nach dem Anlegen von Vakuum trennen sich Wasser und Erde viel schneller und gründlicher, als dies bei einer einfachen Filtration über ein Faltenfilter der Fall wäre.

Spektralanalyse von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen: Mit der Betrachtung der in die Flamme des Brenners gehaltenen Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium, Strontium- und Bariumsalze durch ein Handspektroskop lernen die Schüler eine Basismethode der Spektroskopie kennen.

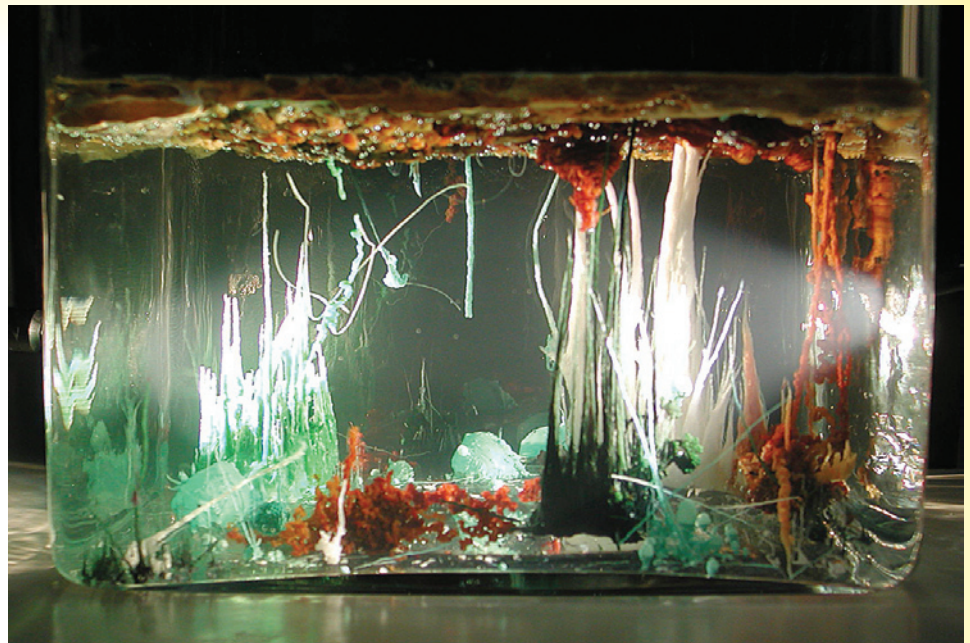
Modellversuch zum Kennenlernen eines brandfördernden Stoffes: Die Schüler sind jetzt erfahren genug, um ein Experiment mit einem echten Gefahrstoff korrekt durchzuführen. Im Freien und hinter einer Schutzscheibe schmelzen sie maximal 1 Gramm Kaliumchlorat in einem an einem Stativ befestigten großen Reagenzglas und werfen ein Gummibärchen in die Schmelze. Das im Feuerchein „fauchende Tier“ ist ein bleibender Beitrag zur Sicherheitserziehung im Chemieunterricht.

Stufe V – in der Oberstufe

Soxhlett-Extraktion: Nachdem die Schüler in der Mittelstufe das einfache Destillieren kennen gelernt haben, sollen sie in der Oberstufe mit einer Kreislaufdestillation zwecks Extraktion eines Naturproduktes vertraut gemacht werden. Sie bauen eine Soxhlett-Apparatur auf, geben zerstoßene Sonnenblumenkerne in die Hülse sowie Benzin in den Kolben und betreiben die Apparatur für mindestens eine Stunde. In der nächsten Unterrichtsstunde destillieren sie das Benzin vom extrahierten Sonnenblumenöl im Rotationsverdampfer, oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, in einer normalen Destillationsapparatur, ab.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie: Diese wichtigen Verfahren zur präparativen bzw. analytischen Stofftrennung lernen die Oberstufenschüler am Beispiel der Separation der Möhrenfarbstoffe kennen. Zunächst bereiten sie einen konzentrierten Möhrenextrakt in Aceton, welchen sie auf eine Säule, die zuvor luftblasenfrei mit einer Aufschlämmung von Kieselgel in Benzin gefüllt wurde, geben und mit Benzin eluieren. Die verschiedenen Fraktionen und zum Vergleich der nicht-chromatographierte Möhrenextrakt werden auf einer mit Kieselgel beschichteten Dünnschichtplatte chromatographisch untersucht. Die Detektion der Substanzflecken erfolgt zunächst unter der UV-Lampe und dann noch einmal in einer Iod-Kammer.

Präparatives Arbeiten: Am Beispiel der Herstellung von Calciumcarbonat werden die Schüler mit wesentlichen Arbeitsschritten in der Synthesechemie vertraut. Sie installieren einen 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Flügelrührer und Tropftrichter, befüllen den Kolben mit 10 g Natriumcarbonat-Decahydrat, gelöst in 200 ml



Versuche zur Kristallzüchtung – hier ein „chemischer Garten“ – bieten sich in der Unterstufe an. Die Kinder sollten sich die Kristalle auch unter dem Mikroskop ansehen (Foto: RK).

Wasser, stellen mit Hilfe eines Wasserbades eine Innentemperatur von 50 °C ein und tropfen unter ständigem Rühren eine äquimolare Menge Calciumchlorid-Hexahydrat, gelöst in 100 ml Wasser über einen Zeitraum von 10 Minuten zu. Den gebildeten Niederschlag saugen sie ab, waschen ihn nacheinander mit Wasser und Ethanol, und lassen ihn an der Luft trocknen, bevor sie die Ausbeute bestimmen.

Photometrie bzw. Kolorimetrie: In der Oberstufe haben die Schüler bereits genügend handwerkliches Geschick, um mit Pipetten und Pipetierhilfen eine Verdünnungsreihe einer farbigen Substanz, zum Beispiel Tetramminkupfer(II)-sulfat, herzustellen, die Lösungen in Küvetten zu füllen und in einem Fotometer ihre Lichtabsorptionen zu messen, um anschließend mit Hilfe der erstellten Eichgeraden den Gehalt einer unbekanntem Lösung zu ermitteln. Falls in der Schule kein Photometer vorhanden ist, kann die Auswertung auch kolorimetrisch erfolgen, was natürlich nicht zu so genauen Ergebnissen führt.

Titration: Vollpipetten brauchen die Schüler, um Aliquote einer Salzsäure zu entnehmen, die sie anschließend aus einer Bürette mit einer Natronlauge-Maßlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rosafärbung titrieren. Zum Vergleich sollten sie die Maßanalyse auch im Halbmikromaßstab unter Verwendung von 1-ml-Tuberkulinspritzen mit 0,01-ml-Teilung und feiner Kanüle zur Probenahme sowie anstelle einer Bürette durchführen.

Schluss

Noch ein Hinweis an die Lehrkräfte: Die Schüler sind sehr stolz, wenn sie nach jeder erfolgreich bewältigten Ausbildungsstufe ein Zertifikat erhalten!

Literatur

- [1] V. Wiskamp: HYPERLINK „<http://www.fbc.fh-darmstadt.de/homepages/Wiskamp/index.html>“
<http://www.fbc.fh-darmstadt.de/homepages/Wiskamp/didaktik/index.html>. – Link: „Chemie-Handwerk-Kanon“

Qualitative Analyse – Trennungsgänge

Schwefelwasserstoffgruppe (Standardtrennungsgang)

1 Welche Elemente sind in der Schwefelwasserstoffgruppe nachzuweisen?

- A Kupfer
- B Cadmium
- C Thallium
- D Zinn
- E Arsen

1 Die gefällten Sulfide zeigen typische Farben. Welche Zeile nennt die entsprechenden Verbindungen?

- A Schwarz: HgS, PbS, CdS.
- B Gelb: CuS, CdS, MoS₃.
- C Braun: Bi₂S₃, As₂S₃, Sb₂S₃.
- D Schwarz: CuS, PbS, HgS.
- E Gelb: CdS, As₂S₃, SnS.

1 Analytiker teilen beim Standardtrennungsgang die Schwefelwasserstoffgruppe in zwei Gruppen. Wie heißen diese?

- A Kupfergruppe
- B Urotropingruppe
- C Ammoniumsulfidgruppe
- D Arsengruppe
- E Schwefelgruppe

1 Im Laufe der Sulfid-Fällung verdünnt man die zunächst stark saure Lösung mit Wasser. Die Sulfide fallen nacheinander mit abnehmendem pH-Wert. Welche Zeile stellt (bei Anwesenheit der entsprechenden Elemente) eine mögliche Fällungsreihenfolge dar?

- A As₂S₃, BiS, CdS, HgS, PbS
- B SnS₂, PbS, HgS, CuS, As₂S₃
- C Sb₂S₃, PbS, SnS, Bi₂S₃, CdS
- D As₂S₃, Sb₂S₃, Bi₂S₃, CuS, CdS
- E SnS₂, HgS, PbS, CuS, CdS

1 Warum soll nach der Fällung der Niederschlag möglichst schnell weiterverarbeitet werden?

- A Der Luftsauerstoff oxidiert die Verbindungen zu den Elementen.
- B Überschüssiges Sulfid entweicht als giftiges H₂S-Gas.
- C Der Luftsauerstoff oxidiert die Verbindungen zu löslichen Sulfaten.
- D Die stark saure Lösung greift

das Glas an.

E Es können sich explosive Verbindungen bilden.

1 Die Kationen welcher Elemente lösen sich nach der Fällung beim Digerieren mit gelbem (NH₄)₂S_x?

- A As
- B Pb
- C Sb
- D Bi
- E Sn

1 Nach dem Digerieren bleibt die Kupfergruppe zurück. Welche Verbindungen können im Niederschlag enthalten sein?

- A CuS
- B AgS
- C PbS
- D HgS
- E CdS

1 In welcher Reihenfolge weist man die Elemente der Kupfergruppe nach?

- A Hg, Cu, Pb, Bi, Cd
- B Hg, Cd, Cu, Bi, Pb
- C Pb, Hg, Bi, Cd, Cu
- D Hg, Pb, Bi, Cd, Cu
- E Cu, Pb, Bi, Cd, Hg

1 Wie weist man Quecksilber in der Kupfergruppe nach entsprechender Vorbehandlung nach?

- A Der getrocknete Rückstand weist einen Metallspiegel auf.
- B Beim Erhitzen im Glühröhrchen bildet sich ein Metallspiegel.
- C An einem Kupferblech bildet sich ein Belag aus Amalgam.
- D Mit Kaliumchromat bildet sich gelb-rotes Hg₂CrO₄.
- E Bei Reduktion mit Zinnchlorid fällt weißes Hg₂Cl₂ und später Quecksilber.

1 Wie weist man Bismut in der Kupfergruppe nach entsprechender Vorbehandlung nach?

- A Mit Schwefelsäure bildet sich Bismutoxidsulfat.
- B Mit Ammoniak entsteht ein weißer Niederschlag von

Bi(OH)SO₄.

C Hydroxostannat(II)-Lösung fällt elementares Bismut.

D Mit Dimethylglyoxim bildet sich ein gelber Niederschlag.

E Mit Kaliumiodid bildet sich orangegelbes BiI₃.

1 Welche Methode teilt die Arsengruppe in Arsen und Antimon/Zinn?

- A Die nach Abtrennen der Kupfergruppe zurückbleibende Lösung wird stark angesäuert. Arsensulfid fällt aus.
- B Aus der der stark sauren Lösung fallen alle drei Sulfide. Beim Kochen in konzentrierter Salzsäure lösen sich Antimon und Zinn wieder.
- C Antimon und Zinn bilden in einer stark alkalischen Lösung Komplexe, während Arsensulfid ausfällt.
- D Aus der der stark sauren Lösung fallen alle drei Sulfide. In konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung löst sich Arsen wieder.
- E Beim Kochen in stark alkalischer Lösung bildet Arsen ein lösliches Oxid/Hydroxid.

1 Welche Elemente weist der erweiterte Trennungsgang im Gegensatz zum Standardtrennungsgang zusätzlich nach?

- A Be
- B Ge
- C Se
- D Ce
- E Fe

Lösungen zu Seite M86 (CLB 12/2006):

1 A, B, C, D, E; 2 A, D, E; 3 B, D, E; 4 C; 5 D; 6 A, B, C; 7 E; 8 A, C, E; 9 B, C, D; 10 A, B, E; 11 C; 12 A, B, D; 13 B; 14 A, D.

(Alle Lösungen zu Seite M8 finden Sie in CLB 02/2007 sowie auf www.clb.de)

Bestimmung der Ergebnisunsicherheit nach DEV A0-4



Joachim Kleiner, Gerhard Wachter und Michael Petri

Zur Bestimmung der Ergebnisunsicherheit nach den Regeln der EURACHEM/CITAC [4] ist es erforderlich eine Analysenmethode in einzelne Messschritte aufzugliedern und jeden Messschritt entsprechend seinem Beitrag zur Gesamtunsicherheitsbilanz zu analysieren. Dies erfordert bei komplexen Analysenverfahren einen entsprechend hohen analytischen Arbeitsaufwand. Für die Unsicherheitsbilanz werden dann die einzelnen Beiträge an Messunsicherheiten entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gaus zusammengeführt.

Für die Anwendung im chemisch analytischen Labor setzt dies neben dem Vorhandensein der entsprechenden Detailkenntnisse auch einen erheblichen Zeitaufwand für die Durchführung der Berechnungsschritte voraus. Die ISO-Norm 17025 verpflichtet akkreditierte Laboratorien andererseits, sich über die Größe der Messunsicherheit der angewandten Analyseverfahren Klarheit zu verschaffen. Über den Weg und die Grundprinzipien wird in dieser ISO-Norm jedoch keine verbindliche Aussage gemacht.

Im vorliegenden Beitrag wird die jüngste normative Beschreibung [5] als praktikables und einfaches Konzept zur Verarbeitung von Validierungsdaten am Beispiel atomspektrometrischer Elementanalytik umgesetzt. Zur Berechnung wurden die Excel Add On Programme SQS [3] und Unc-Tools [6] eingesetzt.

Das Konzept

In der normativen Beschreibung A0-4 „Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten“ wird von der Annahme ausgegangen, dass sich die Unsicherheit eines Analysenverfahrens aus den zwei Komponenten, zufällige und systematische Abweichungen, zusammensetzt (Abbildung 1).

Zufällige Abweichungen werden über die laborinterne Reproduzierbarkeit als Standardabweichung (s_{RW}) erfasst. Die Richtigkeit der Analyseergebnisse gibt Aufschluss über die systematischen Abweichungen (*bias*), die bei signifikanten Abweichungen durch einen Korrekturfaktor und dessen Unsicher-

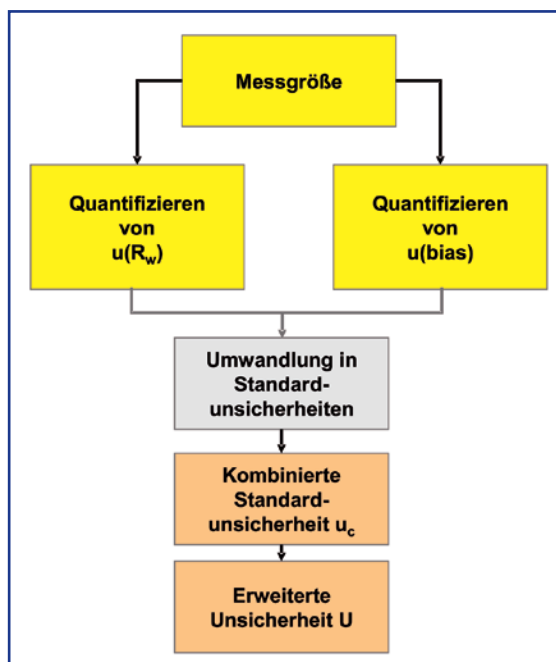


Abbildung 1: Schema der Ergebnisunsicherheit nach DEV A0-4.



Kleiner



Wachter



Petri

Dr. Joachim Kleiner (Individuelle Software & Schulung, Mühlestr. 5, 78345 Moos) war ehemals Mitarbeiter in der Technischen Schule von PerkinElmer in Überlingen. Seit 2001 übt er eine Beratungstätigkeit zu Statistischer Qualitätssicherung sowie Mess- und Ergebnisunsicherheit aus. Er vertreibt SQS und UNC-Tools.

Gerhard Wachter (BSB Beraten - Schulen - Betreuen, Am Feldrain 22, 88682 Salem) war langjährig in der Berufsbildung zu Themen der instrumentellen Analytik (Technische Schule, PerkinElmer Überlingen) tätig. Seit 2001 ist er freiberuflicher Berater und Seminarleiter zu Statistischer Qualitätssicherung sowie Mess- und Ergebnisunsicherheit, zur Infrarotspektroskopie und anderen spektrometrischen Messtechniken.

Dipl.-Ing. (FH) Michael Petri studierte an der Fachhochschule Fresenius in Wiesbaden und absolvierte zusätzlich ein Aufbaustudium zum Fachingenieur für Analytik und Spektroskopie an der Universität Leipzig. Derzeit ist Michael Petri als Laborleiter für die Gruppe „chemische Analytik“ im Betriebs- und Forschungslabor des Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung tätig.

heit berücksichtigt werden, bei nicht signifikanten Abweichungen über die Standardabweichungen ausgedrückt werden. Mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes aus der Betrachtung der Fehlerfortpflanzung werden beide Komponenten, zufällige und systematische Abweichungen, zur kombinierten Standardunsicherheit u zusammengefasst (Abbildung 1; Formel 1).

$$(1) \quad u = \sqrt{u_{RW}^2 + u_{bias}^2}$$

$$(2) \quad U = 2 \cdot u$$

Die zweifache kombinierte Standardunsicherheit u ergibt die erweiterte Unsicherheit U (Formel 2), die nach der statistischen Betrachtungsweise einem 95%igen Vertrauensbereich des Mittelwerts ent-

spricht, innerhalb dessen man den „wahren Wert“ vermutet.

Laborinterne Präzision

Zur quantitativen Bestimmung der Laborinternen Präzision (u_{RW}) werden Ergebnisse aus Messungen an Kontrollproben verwendet, die nach den Bedingungen der Routineanalytik gewonnen werden und üblicherweise in Kontrollkarten festgehalten werden. Bei den eingesetzten Kontrollproben werden unterschieden:

a) Kontrollproben, die die gesamte Analytik abdecken. Sie liefern über die Standardabweichung (s_{RW}) die Laborinterne Präzision (u_{RW}).

b) Standardlösungen, die sich in der Matrix von den Routineproben unterscheiden. Die Laborinterne Präzision (u_{RW}) wird anhand der Wiederholbarkeit und der Spannweite erfasst (Formel 3).

$$(3) \quad u_{RW} = \sqrt{u_{RW(Kontrollprobe)}^2 + u_{RW(Spannweite)}^2}$$

c) Instabile Kontrollproben, deren Mehrfachmessungen über die Spannweite die Wiederholbarkeit abschätzen lassen. Zusätzlich sollte die Varianz zwischen den Serien berücksichtigt werden, so dass sich die Laborinterne Präzision (u_{RW}) nach Formel 4 ergibt:

$$(4) \quad u_{RW} = \sqrt{u_{RW(Spannweite)}^2 + u_{RW, Serie}^2}$$

Systematische Abweichung

Die Unsicherheit, die aus systematischen Abweichungen verursacht werden, werden durch Auswertung von Messserien eines zertifizierten Referenzmaterials ermittelt. Dabei wird der im Zertifikat verzeichnete Konzentrationswert mit dessen Unsicherheit und dem im Labor ermittelten Mittelwert der Messung sowie dessen Streuung berücksichtigt (Formel 5).

$$(5) \quad u_{bias} = \sqrt{bias^2 + \frac{s_{bias}^2}{N} + u_{Cref}^2}$$

Im Zertifikat der Referenzmaterialien ist der vom Hersteller dokumentierte Unsicherheitswert als Toleranzangabe zu verstehen, so dass dieser Unsicherheitswert (Typ B) über die Multiplikation mit einer a-priori-Verteilung in eine Standardunsicherheit übertragen wird. Wenn keine weitere Information über die Streuung innerhalb des Toleranzintervalls vorhanden ist, legt man hierfür eine Rechteckverteilung zu Grunde.

Abbildung 2: Darstellung der Referenzprobenmessung in einer Qualitätszielkarte.

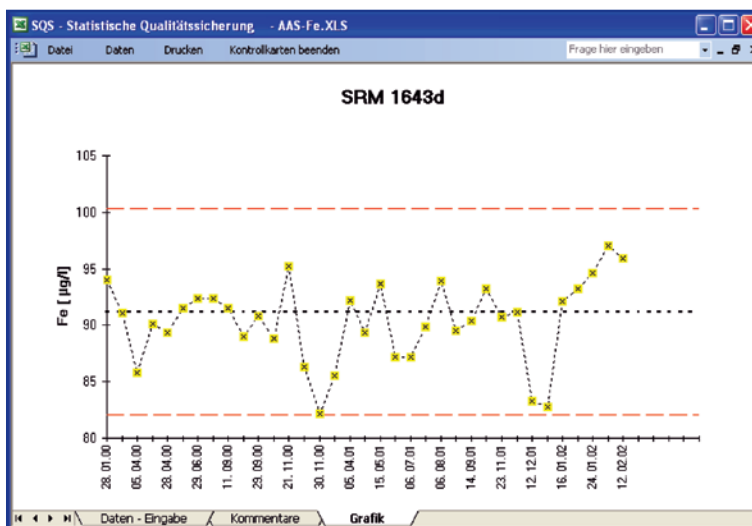
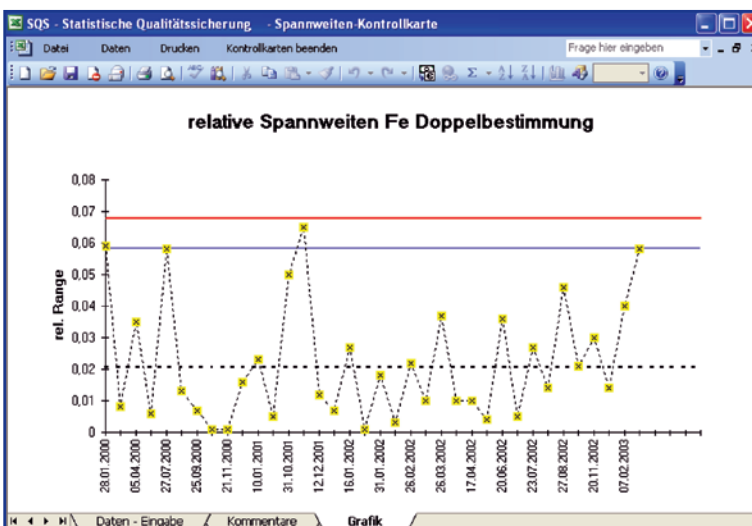


Abbildung 3: Spannweitenkontrollkarte zur Abschätzung der laborinternen Präzision.



Ausgewählte Elementanalytik

Im vorliegenden Artikel werden beispielhaft Analysendaten aus atomspektrometrischen Elementbestimmungen [7] zur Abschätzung der Ergebnisunsicherheit nach DEV A0-4 genutzt, die dazu freundlicherweise vom Betriebs- und Forschungslabor des Zweckverbandes Bodenseewasserversorgung überlassen wurden. Ausgewertet wurden Daten von Kontrollproben, die in der Routineanalytik in den Jahren 2000 bis 2002 vermessen wurden. Laborintern wurde zur Beurteilung der Ergebnisse ein Qualitätsziel von 10% festgelegt.

Beispiel: Fe in Trinkwasser

Ausgangsdaten

Für die Vergleichsmessungen wurde von Januar 2000 bis Januar 2002 der von NIST zertifizierte Referenzstandard SRM 1643d (Trace Elements in Natural Water) mit einem zertifizierten Fe-Gehalt von $91,2 \mu\text{g/l}$ bei einer Toleranz von $3,9 \mu\text{g/l}$ verwendet. Alle Analysenproben und die Referenzproben wurden in gleicher Weise für die Messung vorbereitet.

In Abbildung 2 sind die Mittelwerte von 35 Doppelmessungen des Referenzstandards in einer Qualitätszielkarte mit dem laborinternen Qualitätsziel $\pm 10\%$ dargestellt. Betrachtet man die Streuung der Messdaten, so wird von der Messserie das interne Qualitätsziel erfüllt.

Für die Auswertung nach DEV A0-4 werden der Mittelwert ($90,4 \mu\text{g/l}$) und die Standardabweichung ($3,64 \mu\text{g/l}$) bei 35 Messwerten zur Bestimmung der systematischen Unsicherheit der Analysenmethode weiterverwendet (Abbildung 5).

Um die laborinterne Präzision der Methode abzuschätzen, wurden die Spannweiten aus Doppelmessungen unterschiedlicher Kontrollproben ausgewertet (Abbildung 3). Bei 36 ausgewerteten Doppelmessungen ergibt sich eine mittlere relative Spannweite von $2,2 \%$ und eine relative Standardabweichung von $1,9 \%$.

Berechnung der Ergebnisunsicherheit

Entsprechend der oben dargestellten Theorie wird mit diesen Ausgangsdaten die Unsicherheit für die Laborinterne Präzision berechnet. Mit dem Ergebnis der Spannweitenkontrollkarte ermittelt das Modul „Unc-Valdat“ aus der laborinternen Reproduzierbarkeit eine relative Messunsicherheit von $u_{\text{RW, Spannweite}} = 1,95\%$. Aus der Messserie der CRM-Kontrollprobe ergibt sich ein zusätzlicher Anteil von $u_{\text{RW, Kontrollprobe}} = 4,03\%$ (Abbildung 4). Nach Formel 3 ergibt sich daraus eine Standardunsicherheit für die Laborinterne Präzision von $u_{\text{RW}} = 4,47\%$ (Abbildung 6).

Die Messserie der CRM-Kontrollprobe wird für die Bestimmung der Unsicherheit aus der systema-

tischen Abweichung ausgewertet (Abbildung 5), die mit $2,62\%$ zur Unsicherheitsbilanz beiträgt.

Schließlich werden nach Formel 1 die Unsicherheitsbeiträge aus zufälligen Abweichungen und aus systematischen Abweichungen zur Gesamtunsicherheit zusammengefasst.

Danach ergibt sich als erweiterte Ergebnisunsicherheit $U = 10,4\%$, ein geringfügig höherer Wert als das interne Qualitätsziel von 10% (siehe Ergebnisdarstellung in Abbildung 6).

Geht man alternativ davon aus, dass die Kontrollprobe hinreichend stabil und in der Matrix vergleichbar zu den Routineproben beschaffen ist, dass sie außerdem den gesamten analytischen Prozess durchlaufen hat, wird nach DEV A0-4 die Unsicherheit der laborinternen Reproduzierbarkeit (u_{RW}) nur aus der Standardabweichung der Kontrollprobenserie abgeschätzt (Formel 6).

$$(6) u_{\text{RW}} = s_{\text{RW}}$$

Abbildung 4: Eingangsdaten zur Berechnung von u_{RW} (dargestellt im Modul „Unc-Valdat“).

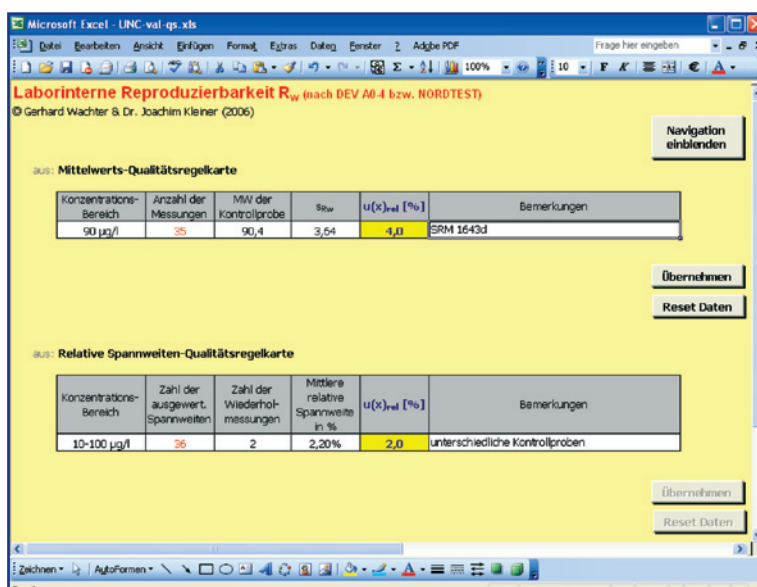
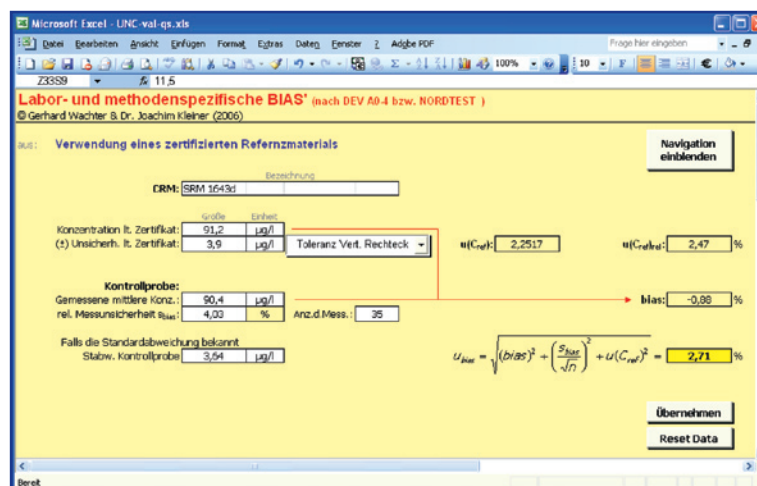


Abbildung 5: Abschätzung der Unsicherheit aus systematischer Abweichung



	Soll- / Mittelwert	Toleranz / Standardabweichung	Anzahl
QCP 049-1	38,45 µg/l	9,08 µg/l	
Qualitätszielkarte	39,0 µg/l	1,1 µg/l	37
Mittelwert relative Spannweite			
Spannweitenkontrollkarte	2,1 %		34

Tabelle 1: Ergebnisse der Kontrollkarten

	c_{Soll}	Toleranz.	c_{gemessen}	Stabw.	N	Einh.
SRM 1643d	18,53	0,2	18,46	1,03	9	µg/l
PVAAS 1	5,0	0,2	5,34	0,07	12	µg/l
SLR 4	0,33	0,02	0,30	0,029	9	µg/l

Tabelle 2: Ergebnisse der Kontrollproben aus 3 Referenzen.

Abbildung 6: Unsicherheitsbilanz für die gesamte Analysenmethode.

Abbildung 7: Ergebnisunsicherheit bei Beschränkung auf die CRM - Messserie.

Damit wird in der Unsicherheitsbilanz die Ergebnisunsicherheit für die atomspektrometrische Fe-Bestimmung auf $U = 9,7\%$ verbessert (Abbildung 7).

Diese Unsicherheitsabschätzung gilt jedoch auf Grund der eingesetzten Kontrollprobe nur für Analysenproben mit einer Konzentration um $90 \mu\text{g/l}$. Erstrecken sich die Routineproben über einen weiteren Konzentrationsbereich, so muss die Gültigkeit für den größeren Konzentrationsbereich mit entsprechenden Kontrollproben untersucht werden, beziehungsweise durch das Messen mehrerer CRM unterschiedlicher Konzentrationen für differenzierte Konzentrationsbereiche erörtert werden (vergleiche Abschnitt: Cr in Trinkwasser).

Beispiel: Hg in Trinkwasser

Ausgangsdaten

Für die Quecksilberanalytik wurden die Daten des Referenzstandards „Water Control Reference Material“ (QCP 049-1, Promochem) ausgewertet. Es lagen 37 Messungen des Referenzstandards vor, die in einer Qualitätszielkarte [8] ausgewertet wurden. Zusätzlich wurden 34 Doppelmessungen über ihre Spannweite ausgewertet. Die Ergebnisse der Kontrollkarten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Kontrollprobe wurde nach Herstellerangaben hergestellt und dann zusätzlich mit 30 ml Stabilisierungsreagenzien versetzt. Damit ergeben sich die Konzentrationswerte für den QCP 049-1 in Tabelle 1.

Die Kontrollproben wurden aus dem CRM durch eine zweihundertfache Verdünnung auf eine Konzentration von ungefähr $0,2 \mu\text{g/l}$ gebracht. Dies entspricht ungefähr der Konzentrationsmitte des Kalibrierbereichs. Die quantitative Analyse erfolgte nach der Hydrid- beziehungsweise Kaltdampfanzreicherungs-Methode mit ET AAS-FIAS-Kopplung [9].

Berechnung der Ergebnisunsicherheit

Die Unsicherheitsbilanz wird mit den Daten der Tabelle 1 nach Formel (3) und (4) zusammengeführt. Dies liefert eine Ergebnisunsicherheit von $u = 13,9\%$ (Abbildung 8).

Hier wird die Bedeutung des gewählten Referenzmaterials für das eigene interne Qualitätsziel deutlich. Da das Referenzmaterial bei einem Sollwert von $39,6 \mu\text{g/l}$ mit Akzeptanzgrenzen von 30,2 bis $48,9 \mu\text{g/l}$ deklariert ist, liefert dies für den Unsicherheitsbeitrag aus systematischen Abweichungen, Rechtecks Verteilung angenommen, schon einen relativen Unsicherheitsbeitrag von 13,4%. Der Unsicherheitsbeitrag für die laborinterne Reproduzierbarkeit trägt dagegen nur mit 3,4% zur Unsicherheitsbilanz bei. Eine Alternative, um das laborinterne Qualitätsziel von 10% einhalten zu

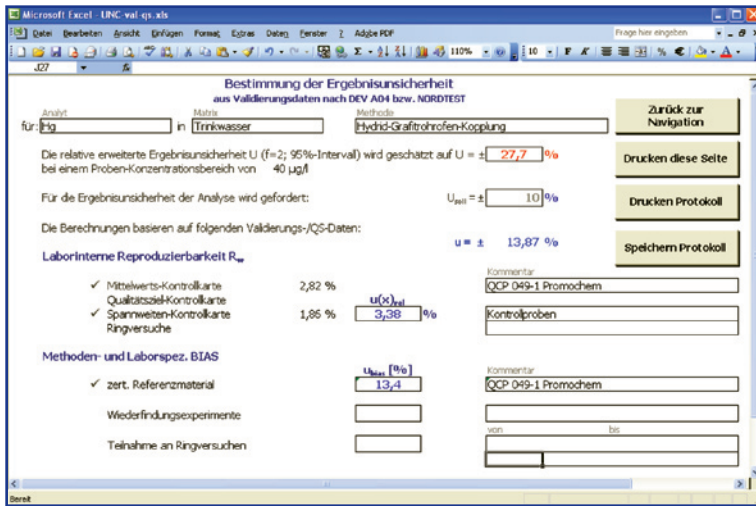


Abbildung 8: Unsicherheitsbilanz für die Hg-Hybrid-Gratirohfenkopplung.

kann der Konzentrationsbereich am oberen und unteren Ende sowie die Konzentrationsmitte abgedeckt werden.



Um die Unsicherheit aus systematischen Abweichungen zu ermitteln, wurden Kontrollproben aus 3 Referenzen hergestellt und vermessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Zur Bestimmung der laborinternen Reproduzierbarkeit wurden Kontrollproben in Doppelbestimmung vermessen und die Spannweite in einer Kontrollkarte

können, wäre die Auswahl eines Referenzmaterials mit einem kleineren Toleranzintervall.

Beispiel: Cr in Trinkwasser

Ausgangsdaten

Mit diesem Beispiel wird ein weiteres Verfahren zur Verwendung von CRM's beschrieben. In der DEV A0-4 wird in Kapitel 7.1 auf das Vermessen von mehreren Kontrollproben hingewiesen, um einen breiteren Konzentrationsbereich abzudecken. Da es in der DEV A0-4 hierfür keine Angaben zum Verrechnungsmodus gibt und sich die DEV A0-4 stark an den Verfahren von Nordtest [10] orientiert, wird die Berechnung der Unsicherheit aus systematischen Abweichungen nach Formel (7) berechnet.

$$(7) u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

Dabei ergibt sich RMS_{bias} aus den systematischen Abweichungen der einzelnen CRM-Messungen nach

$$(8) RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n bias_i^2}{n}}$$

und $u(C_{ref})$ als Mittelwert aus den Unsicherheiten der verwendeten Referenzmaterialien.

$$(9) u(C_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^n u(C_{ref})_i}{n}$$

In der Tabelle Unc-val_qs aus den Unc-Tools (Abbildung 10) ist für diesen Modus die Verwendung von bis zu 3 CRM-Materialien vorgesehen. Damit

Abbildung 9: Eingangsdaten für die laborinterne Reproduzierbarkeit für Cr.

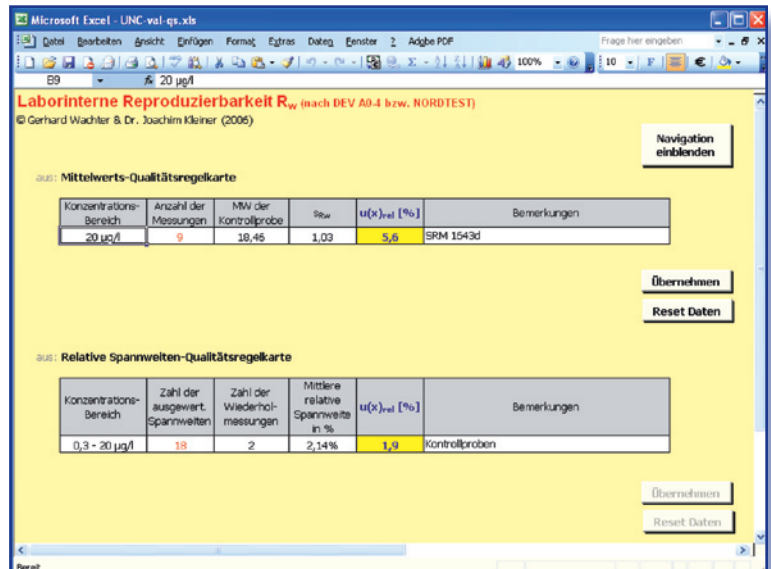
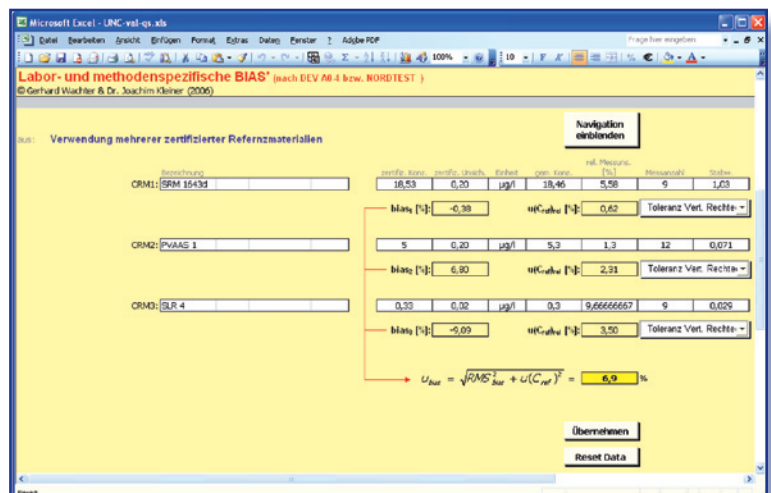


Abbildung 10: Eingabemaske für die Verwendung von mehreren CRMs.



Microsoft Excel - UNC-val-qs.xls

Bestimmung der Ergebnisunsicherheit
aus Validierungsdaten nach DEV A04 bzw. NORDTEST

Analyt für: Cr in Matrix: Trinkwasser Methode: Graphitrohrentechnik

Die relative erweiterte Ergebnisunsicherheit U ($f=2$; 95%-Intervall) wird geschätzt auf $U = \pm 18,1\%$
bei einem Proben-Konzentrationsbereich von 0,3 - 20 $\mu\text{g/l}$

Für die Ergebnisunsicherheit der Analyse wird gefordert: $U_{\text{erl}} = \pm 10\%$

Die Berechnungen basieren auf folgenden Validierungs-/QS-Daten:

Laborinterne Reproduzierbarkeit R_w

✓ Mittelwerts-Kontrollkarte	5,58 %	$u(x)_{\text{rel}}$ 5,89 %	Kommentar	SRM 1643d
✓ Qualitätsziel-Kontrollkarte			Kontrollproben	
✓ Spannweiten-Kontrollkarte Ringversuche	1,90 %			

Methoden- und Laborspez. BIAS

✓ zert. Referenzmaterialien	U_{bias} [%]	6,9	Kommentar	3 CRM - Serien
Wiederfindungsexperimente				
Teilnahme an Ringversuchen			von	bis

Buttons: Zurück zur Navigation, Drucken diese Seite, Drucken Protokoll, Speichern Protokoll

Abbildung 11: Unsicherheitsbilanz für die Cr- Methode.

ausgewertet. Berücksichtigt wurden alle Kontrollprobenmessungen mit einem relativen Range von weniger als 10%. Zusätzlich wird die CRM-Messung am oberen Ende des Arbeitsbereichs entsprechend Formel 3 verwendet.

Berechnung der Ergebnisunsicherheit

Für die laborinterne Reproduzierbarkeit können aus der Mittelwertskontrollkarte 5,58% und aus der Spannweitenkarte 1,90% Unsicherheit entnommen werden. Dies liefert einen Beitrag zur Unsicherheitsbilanz von 5,89% (Abbildung 9).

Die Verwendung von 3 CRM- Messserien mit jeweils unterschiedlichen Gehalten liefert einen Unsicherheitsbeitrag von 6,9% als Labor- und Methodenspezifischer BIAS (Abbildung 10).

Damit bilanziert sich die erweiterte Unsicherheit für die Cr-Methode zu $U = 18,1\%$ (Abbildung 11).

Zusammenfassung

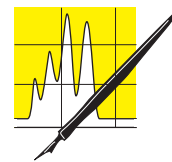
In den drei beschriebenen Analysenverfahren wurden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Ergebnisunsicherheit angewendet. Zur Berechnung wurden nur Datenmaterial aus der Phase der Validierung sowie QS-Messdaten, die während der Routineanwendung angefallen sind, verwendet. Außerdem konnte gezeigt werden, wie mit geeigneten Rechenwerkzeugen ohne komplexen Rechenaufwand die Ergebnisunsicherheit bilanziert und Normgerecht protokolliert wird. Damit gibt die DEV A0-4 die formalen Rahmen, um auf einem normativ abgesicherten Weg die Ergebnisunsicherheit mittels Labordaten zu bestimmen, womit ein nach DIN/ISO 17025 akkreditiertes Untersuchungslabor die Forderung nach der Kenntnis der Ergebnisunsicherheit ohne zusätzlichen Messaufwand erfüllen kann.

CLB

Literatur

- [1] Dr. Joachim Kleiner, individuelle Software & Schulung, Mühlestr. 5, 78345 Moos
- [2] Gerhard Wachter, BSB Beraten-Schulen-Betreuen, Am Feldrain 22, 88682 Salem
- [3] Michael Petri, Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung, Süßenmühle 1, 78345 Sipplingen
- [4] veröffentlicht in „Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003)“
- [5] „Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten (DEV A0-4; 2006)“
- [6] Bezugsquelle: individuelle Software & Schulung, Dr. Joachim Kleiner,
- [7] Die atomspektrometrische Elementbestimmung erfolgte an einem Atomabsorptionsspektrometer von PerkinElmer des Typs 4100 ZL mit querbeheiztem Graphitrohrfen.
- [8] mit dem Excel-Add-on-Programm „SQS 2000“ ausgewertet (Bezugsquelle: individuelle Software & Schulung, Dr. Joachim Kleiner, Mühlestr. 5, 78345 Moos)
- [9] Sinemus, Stabel, Kleiner und Radziuk: „Automatische Bestimmung der Elemente As, Sb, Se und Hg in Wasser“ GIT 5/1997. Sinemus, Kleiner, Radziuk, Stabel: „Automatische Bestimmung der Elemente As, Sb, Se und Hg in Wasser durch Hydrid- bzw. Kaltdampfanreicherung mit ET AAS-FIAS-Kopplung“ in CANAS '95 Colloquium Analytische Atomspektrometrie (1996)
- [10] Nordtest: „Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories“ 2004

Langfristig von der Nische in den Markt



Heinz Eickenbusch, Düsseldorf

Neben den etablierten Solarzellen aus kristallinem Silizium und den anorganischen Dünnschichtsolarellen auf Basis von Silizium und Verbindungshalbleitern werden organische Solarzellen entwickelt, bei denen der Schichtaufbau teilweise oder vollständig aus organischen Materialien besteht. Es wird zwischen Farbstoffsolarellen (1. Generation) und reinen organischen Solarzellen (2. Generation, „solid state organic solar cells“ bzw. vollständig aus organischen und polymeren Feststoffen bestehende Solarzellen) unterschieden.

Im Folgenden werden die zugrunde liegenden Prinzipien und Konzepte der beiden Solarzellentypen kurz erläutert.

Farbstoff-Solarelle („Grätzel-Zelle“)

Die „Grätzel-Zelle“ besteht aus zwei aufeinander liegenden beschichteten Glasplatten: Das Glassubstrat mit einer leitenden Schicht (TCO), auf die der Halbleiter Titandioxid (TiO_2) aufgebracht ist, dient als negative Elektrode der Solarzelle. Die als positive Elektrode wirkende zweite Glasplatte ist mit einer dünnen TCO-Schicht und einer Schicht Platin belegt. Der Bereich zwischen den beiden Elektroden ist mit einem Redoxelektrolyten, z. B. einer Lösung aus Jod (I_2) und Kaliumjodid, gefüllt.

Während eine konventionelle Festkörpersolarelle das absorbierte Sonnenlicht durch eine geeignete Halbleiterstruktur in elektrische Energie umwandelt, verwendet die elektrochemische Farbstoff-Solarelle organische Farbstoffe (z. B. Rutheniumkomplexe) zur Lichtabsorption. Diese Farbstoffe sind in nanokristalline Elektroden aus Titandioxid eingebettet. Damit kann eine höhere Lichtausbeute und ein ultraschneller Elektronentransfer vom Lichtabsorber zur Elektrode erreicht werden.

Organische und Polymer-Solarelle

Das Prinzip einer organischen bzw. polymeren Solarzelle besteht darin, dass eine Komponente unter Lichteinstrahlung Elektronen abgibt (Donator) und eine andere Komponente diese aufnimmt (Akzeptor). Nach der Trennung der generierten Elektron-Loch-Paare an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche werden die Ladungsträger zur jeweiligen Elektrode als Photostrom abgeführt. Als organische Donator-/Akzeptorpaare werden derzeit organische Farbstoffe in Kombination mit Fullerenen (wie Zn-Phthalocyanin/ C60-Fullerenen), konjugierte Polymere in Kombination mit Fullerenen (wie Polyphenylene, Polyvinylphenylene, Polythiophene, Polyaniline/C60-Fullerenen) oder die Molekülkombination Corone/Perylene untersucht.

Dabei kommen verschiedene Dünnschichtherstellungsverfahren wie Spincoating, Siebdruck und thermisches Aufdampfen zum Einsatz. Die beiden aktiven Komponenten der Systeme können entweder als einzelne Schichten übereinander („bilayer“) oder als homogene Mischung („bulk heterojunction“) vorliegen.

F&E-Stand

Farbstoff-Solarelle

Bei der Farbstoff-Solarelle wurden in den letzten Jahren hauptsächlich Fortschritte im Hinblick auf die Stabilität der Zellen gemacht, bei leichter Steigerung der Spitzenwirkungsgrade. Mittlerweile befindet sich die Zelltechnologie im Planungs- bzw. Finanzierungsstadium für eine erste Pilotfertigung. Die im Wesentlichen rein

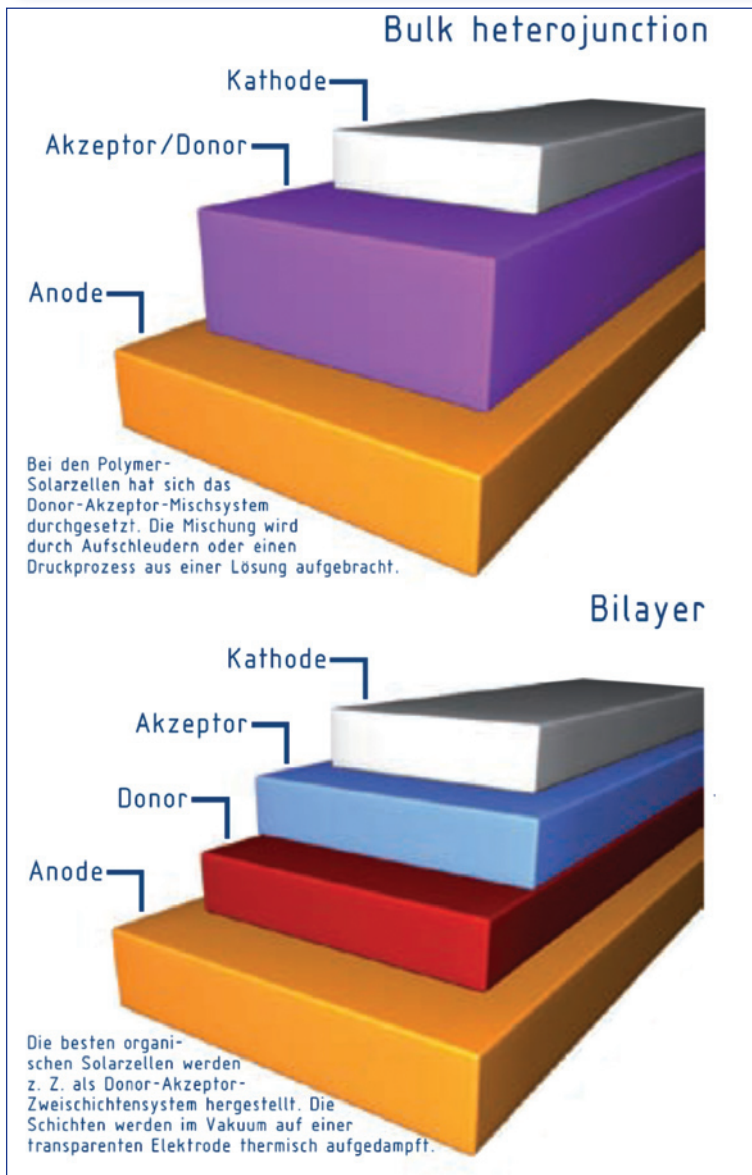
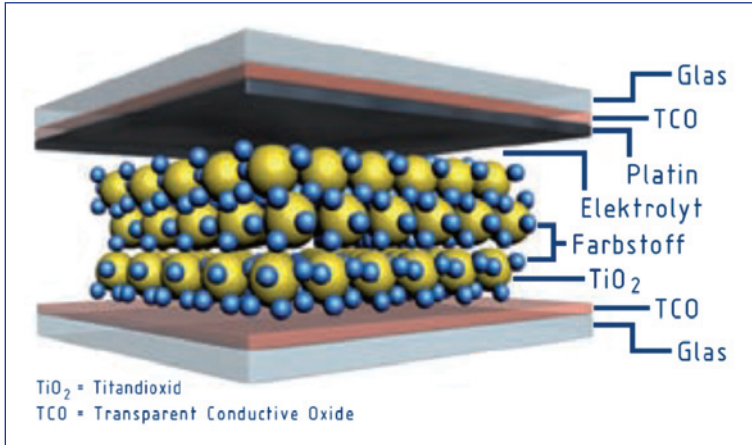
Der Autor

Dr. Heinz Eickenbusch ist Dr. Heinz Eickenbusch ist Chemiker und arbeitet derzeit als Technologieberater in der Abteilung „Zukünftige Technologien Consulting“ der VDI Technologiezentrum GmbH mit den Schwerpunkten Werkstoffe und Energietechnik. Er ist neben seinen Tätigkeiten für öffentliche Auftraggeber an verschiedenen „Technology Watch“-Projekten für Industrieunternehmen aus der Chemie- und Automobilbranche tätig.

* Der Artikel über organische Solarzellen entstand im Rahmen der Technologieförderung, die die Zukünftige Technologien Consulting (zt-consulting.de) der VDI Technologiezentrum GmbH im Auftrag der Bundesministeriums für Bildung und Forschung durchführt. Ziel ist es, erfolgsversprechende technologische Trends frühzeitig zu identifizieren und ihre Innovationspotenziale zu bewerten.

Obere Abbildung: Schematischer Aufbau einer Farbstoffsolarzelle (nach FHG-ISE).

Untere Abbildung: Mögliche Anordnung der aktiven Schichten (Abbildungen: ZT-Consulting).



nasschemische Herstellung (Siebdruck) der Zelle, die sparsame Verwendung von teuren Materialien (Farbstoff, Platin) sowie gute Wirkungsgrade unter diffusem Lichteinfall und bei steigenden Temperaturen machen diesen Zelltyp interessant. Auch werden geringe Modulkosten von < 2,50 EUR/PeakWatt in einer ersten Produktionsphase prognostiziert.

Nicht vollständig geklärt erscheint nach wie vor die Langzeitstabilität der Zelle. Auf Grund von Tests mit einer Dauer von einigen Monaten bei sehr hoher Lichteinstrahlung und hoher Temperatur ist eine Zellenlebensdauer unter Außenbedingungen von mindestens fünf Jahren postuliert worden. Für die Stabilität der Zelle scheinen die chemische Reinheit des Elektrolyten und die Qualität der Zellenversiegelung von entscheidender Bedeutung zu sein. Die Abdichtung stellt insbesondere ein Problem dar, weil chemisch reaktive Elektrolyte verwendet werden. Gesucht wird nach Alternativen zu den bisher verwendeten flüssigen Elektrolyten, die bei unzureichender Versiegelung leicht austreten. Hierfür könnten sich beispielsweise gelierte Festelektrolyte eignen.

Auch an der Verbesserung des Wirkungsgrades wird gearbeitet. Heute können unter Laborbedingungen auf relativ kleinen Flächen (1-2,5 cm²) solare Wirkungsgrade von bis zu 11 % erreicht werden. Fortschritte u. a. durch die Nanotechnologie werden in Zukunft weitere Effizienzsteigerungen ermöglichen. Der kurz- und mittelfristig mit Farbstoffmodulen (> 0,1 m²) erreichbare, solare Wirkungsgrad liegt bei 4-5 %. Selbst wenn die Wirkungsgrade von Farbstoff-Solarzellen auch in Zukunft deutlich unter denen von kommerziell verfügbaren Solarzellen aus kristallinem Silizium liegen sollten, wird erwartet, dass die Produktion im Siebdruckverfahren kostengünstiger und weniger energieintensiv ist.

Erste ökobilanzielle Abschätzungen zeigen, dass mit der Farbstoffzellentechnologie die energetische Amortisationszeit von Solarzellen halbiert werden kann. Die Ressourceneffizienz der Energieumwandlung von solarer Energie in elektrische Energie kann somit deutlich gesteigert werden. Die Anwendungsmöglichkeiten für Farbstoffsolarzellen reichen von bisher schon bekannten Einsatzgebieten für Solarenergie wie Solar Home Systems, dezentraler Energieversorgung von elektrischen Anlagen und Geräten bis hin zu neuen Anwendungsgebieten im Konsumbereich.

Erste anvisierte Anwendungen werden in den Bereichen Fassaden, Oberlichtern, Sonnendächern, Anzeigetafeln und Automobil gesehen. Farbstoff-Solarzellen eignen sich wegen ihrer vergleichsweise guten Wirkungsgrade bei diffusem Licht und aufgrund ihrer Transparenz ins-

besondere für den Einsatz als lichtdurchlässiges Fassadenelement.

Das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) hat für diesen Anwendungszweck einen Demonstrator gebaut. Von einigen Firmen wie Greatcell Solar, Solaronix, Dyesol und Konarka wird die technische Hochskalierung und Kommerzialisierung der Farbstoff-Solarzelle angestrebt. Zurzeit bauen diese Firmen Pilot-Produktionslinien auf. Mit einem ersten Markteintritt ist kurz- und mittelfristig zu rechnen.

Organische und Polymer-Solarzelle

An der organischen bzw. polymeren Solarzelle wird seit über 10 Jahren geforscht. Ihre Entwicklung ist eng an die Entdeckung halbleitender Polymere (konjugierte Polymere) und deren Anwendung in Polymerleuchtdioden gekoppelt. Die Variationsvielfalt der realisierten und denkbaren organischen Halbleiter eröffnet eine Fülle an neuen Funktionsschichten für den Aufbau von Solarzellen. Ziel ist es, insbesondere die folgenden potenziellen Vorteile organischer bzw. polymerer Solarzellen gegenüber herkömmlichen Siliziumsolarzellen zu nutzen:

- geringe Herstellungskosten aufgrund einfacherer Produktionstechnologien und geringem Materialaufwand,
- Herstellung flexibler und leichtgewichtiger Solarzellen,
- hohe Umweltverträglichkeit der organischen und polymeren Materialien,
- farbige Solarzellen für Architektur und Design.

Die mit den bisher verfügbaren Materialien erreichten Wirkungsgrade sind für übliche Photovoltaikanwendungen noch vergleichsweise niedrig, ein typischer Wert kleinflächige Laborzellen ist 3-4 % sowohl für organische als auch für Polymer-Solarzellen. Die Hauptfaktoren für die niedrige Effizienz sind die kleine Klemmenspannung, die geringe Leitfähigkeit der photoaktiven Schicht und die nicht ideale Anpassung der Absorption aktiven Schicht an das Sonnenspektrum. Die ungenügende Lichtabsorption erklärt sich aus der Tatsache, dass die Polymerphotovoltaik bisher bevorzugt die aus OLED/PLED-Entwicklungen stammenden Materialien Technologien nutzt, ohne dass diese für den konkreten Anwendungsfall Solarzelle optimiert wurden. Für eine weitere Verbesserung der Effizienz von Polymersolarzellen werden breitbandig absorbierende Polymere und solche mit hohen Absorptionskoeffizienten benötigt.

Trotz der bemerkenswerten Fortschritte bei der Entwicklung der organischen Solarzellen und der Polymer-Solarzellen sind beide Materialkonzepte noch nicht für großflächige Markteinführung

bereit. Es besteht jedoch die berechtigte Hoffnung, dass organische Solarzellen und/oder Polymersolarzellen mittel- und langfristig zumindest in einigen Marktsegmenten (Konsumerprodukte/mobile Energieversorgung) Einzug halten werden. Kurzfristig ergeben sich nur Anwendungen in Nischenmärkten mit schwer abschätzbaren wirtschaftlichen Rahmenbedingungen. Voraussetzungen für eine erfolgreiche Produktentwicklung sind:

- Kostengünstige Produktion mit einer etablierten Dünnschichttechnologie (z. B. Drucken),
- Effizienzen 5-10%,
- ausreichende Lebenszeit der Solarzelle.

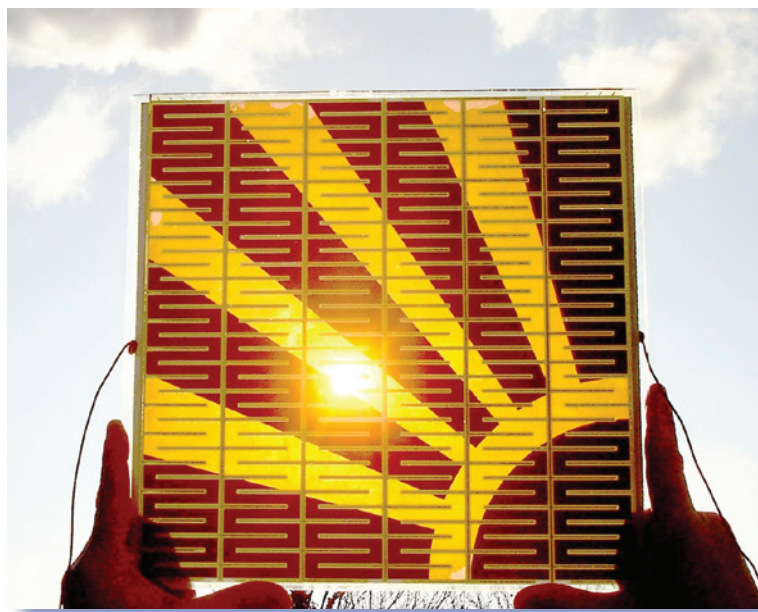
Jeder dieser Punkte ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungen an verschiedenen Universitäten und Forschungseinrichtungen, aber auch bei Firmen wie Konarka und der kürzlich aus der TU Dresden ausgegründeten Firma Heliatek.

Ausgangssituation in Deutschland

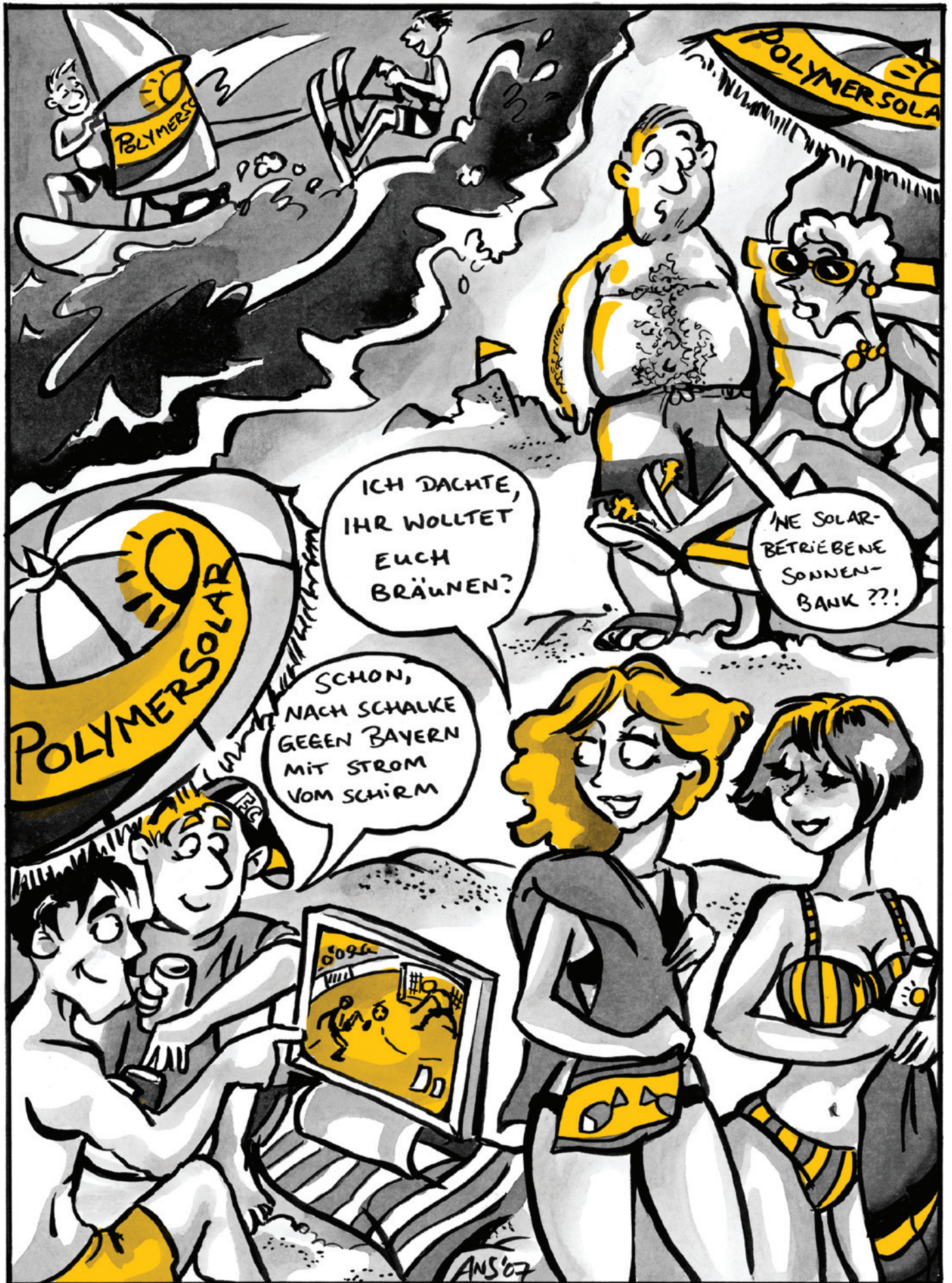
In Deutschland ist sowohl bei Farbstoff-Solarzellen als auch bei organischen bzw. polymeren Solarzellen eine rege Forschungsaktivität zu verzeichnen. Dies drückt sich auch in dem relativ hohen Anteil Deutschlands an der in den letzten Jahren weltweit gestiegenen Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen aus.

In der Forschung und Entwicklung von Farbstoff-Solarzellen ist Deutschland neben Japan, USA, China und der Schweiz führend. Bei organischen Solarzellen steht Deutschland neben USA, Japan, Österreich, China und den Niederlanden an der

Prototypen von mittels Glasloten hermetisch versiegelten Farbstoffmodulen für dekorative Anwendungen, zum Beispiel Glasfassaden (Bild: Fraunhofer ISE).



AUFsätze

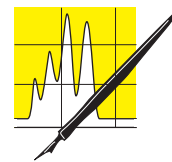


Spitze der Forschung. Dies ist auch auf eine frühzeitige Förderung in Deutschland zurückzuführen. Die deutschen Forschungsgruppen sind schon seit den Anfängen des Forschungsgebietes tätig und haben maßgeblich zu den Fortschritten beigetragen. Dabei waren und sind auch die Erfolge deutscher Forschungsgruppen in den Bereichen der organischen Leuchtdioden (OLEDs) und der Polymerelektronik von Vorteil. Denn vielfach sind diese Arbeitsgruppen auch bei den organischen Solarzellen aktiv, so dass sich in diesen Fällen Synergieeffekte ergaben. Für die Entwicklung effizienterer organischer Solarzellen ist aber die Synthese ganz neuer Materialsysteme, die sich deutlich von den OLED-Materialien unterscheiden, erforderlich. Dazu sind in zukünftigen Projekten Forschungsgruppen aus der Chemie und der chemischen Industrie stärker einzubeziehen. Firmen wie Degussa, Merck und BASF arbeiten daran, um geeignete Materialien bereitstellen zu können.

Die Leistungsfähigkeit organischer Solarzellen wird an den erzielten Erfolgen konventioneller und neu entwickelter anorganischer Halbleiter basierter Solarzellen gemessen.

Der Markterfolg der unterschiedlichen Solarzellentypen hängt aber nicht nur von den erreichbaren Wirkungsgraden der produzierten Module ab, sondern, viel wichtiger noch, von der Technologiereife im Sinne einer Economy of Scale, von Modulherstellungskosten und zusätzlich von flächenabhängigen Systemkosten, von akzeptablen Energierücklaufzeiten und, nicht zu vergessen, von der Versorgungssituation mit Rohmaterialien.

So werden in Zukunft verschiedene Solartechnologien nebeneinander existieren, auch wenn ihre Wirkungsgrade deutlich unterschiedlich sein können, da insbesondere der jeweilige Einsatz in deutlich unterschiedlichen Produktanwendungen zum Tragen kommt.



AUFSÄTZE

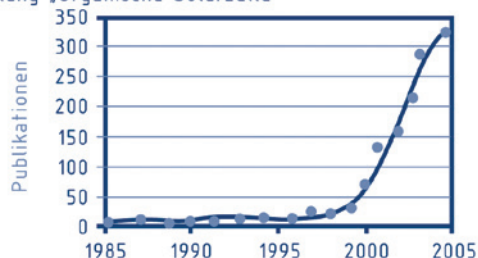
Ein zusammenfassender Überblick über organische Solarzellen (Abbildung: VDI-TZ).

CLB

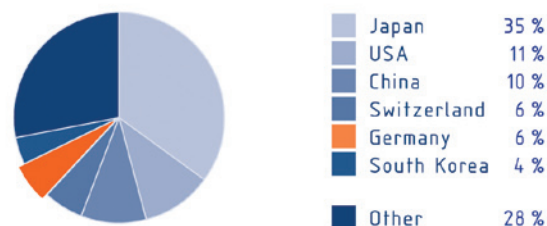
Potenzielle Anwendungsmärkte	Solar Home Systems, dezentrale Energieversorgung von elektrischen Anlagen und Geräten und Konsumerelektronik	Entwicklungsphase	Forschung, Entwicklung, Pilotphase
Markt	Noch keine Marktreife	Forschungsbedarf	Entwicklung effizienter, kostengünstiger Systeme mit verbesserten Wirkungsgraden und Langzeitstabilitäten
Marktpotenzial	Einige Hundert Mio. Euro in den nächsten 5-10 Jahren, einige Mrd. Euro in den nächsten zwei Jahrzehnten	Relevante Technologietrends	Alternative Energien, Solarenergie, Nachhaltigkeit, Polymerelektronik
		Konkurrenztechnologien	Silizium Wafer Technologie, Dünnschicht-solarzellen auf Basis verschiedener Konzepte (z. B. Si, CIS, CTS)

Literaturentwicklung und -verteilung

Literaturentwicklung „Organische Solarzelle“

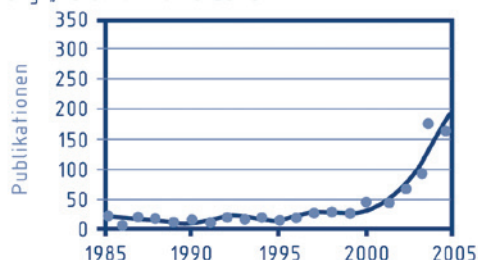


Länderaufschlüsselung Literatur für 2005

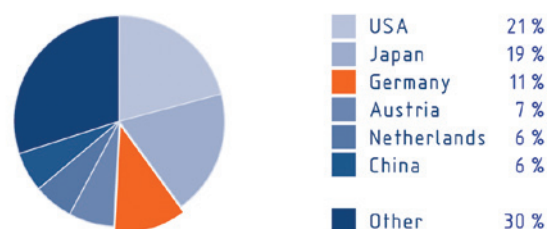


Literaturentwicklung und -verteilung

Literaturentwicklung „Farbstoff-Solarzelle“



Länderaufschlüsselung Literatur für 2005



Strahlentherapie gegen Krebs „Kollateralschäden“ vermindern

Es sind Zahlen, die beängstigen: Jedes Jahr erkranken in Deutschland über 400 000 Menschen an Krebs. Durch die Alterung unserer Gesellschaft wird die Zahl der Neuerkrankungen in Zukunft noch weiter steigen. Für Naturwissenschaftler aller Teildisziplinen ist dies Ansporn, die Therapiemöglichkeiten weiter zu erforschen. Eine der wichtigsten Verfahren im Kampf gegen den Krebs ist derzeit die Strahlentherapie. Dabei wird energiereiche Strahlung örtlich begrenzt auf jenen Bereich im Körper gerichtet, in dem sich der Tumor befindet. Durch Schädigungen der Erbsubstanz (DNA) sollen die bösartigen Tumor-Zellen absterben. Wegen ihrer Vorteile für die Patienten wird die Strahlentherapie oft eingesetzt – Schätzungen gehen davon aus, dass bis zum Jahr 2030 jeder vierte Bundesbürger einmal in seinem Leben mit der Strahlentherapie konfrontiert sein wird.

Leider wirken die eingesetzten Strahlen aber nicht nur auf die DNA der Tumorzellen. Auch das umliegende, gesunde Gewebe wird durch die Bestrahlung geschädigt; führt man den „Kampf gegen den Krebs“ hier in der militärischen Fachsprache weiter, kann man von „Kollateralschäden“ sprechen, Schäden in der räumlichen Umgebung eines Ziels.

In den vergangenen Jahrzehnten beschäftigten sich deshalb zahllose Forschungsprojekte mit dem Thema Strahlenschäden und Strahlentherapie. Phänomene, wie etwa die Schädigung und Mutation des Erbguts, sind bereits umfassend dokumentiert. Welche molekularen Prozesse diese Schäden jedoch auslösen, waren bislang weitgehend unbekannt. „Die Rolle etwa von se-

kundären Elektronen, die bei der Bestrahlung mit Gammastrahlen auftreten, war kaum erforscht“, sagt Prof. Eugen Illenberger vom Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin. „Insbesondere den Elektronen mit geringer Energie kommt hier eine Schlüsselrolle zu.“

Mittlerweile arbeitet die Forschungsgruppe des Arbeitsbereichs Physikalische und Theoretische Chemie seit rund fünf Jahren an der Aufklärung jener molekularen Prozesse, die durch Strahlung in der DNA ausgelöst wird. Ein Projekt, das von Anfang an international ausgerichtet ist: Die DNA-Studien sind in europäische und internationale Forschungsnetzwerke eingebunden. „EIPAM“ (Electron Induced Processes at the Molecular Level) etwa ist ein Netzwerk, das gezielt die Kommunikation zwischen Physikern, Chemikern, Biochemikern und Theoriegruppen in Europa, Nordamerika und Japan fördert.

Im Blickpunkt der Wissenschaftler stand zunächst die Frage, an welchen Stellen die Strahlung die DNA überhaupt schädigen kann. Die DNA ist eine chemische Verbindung aus Molekülketten. Dieses Biopolymer besteht aus zwei miteinander verbundenen und ineinander gedrehten Strängen. Ein einzelner Strang ist aus vier verschiedenen DNA-Bausteinen aufgebaut: Thymin, Adenin, Guanin und Cytosin. Diese vier Basen verbinden über ihre charakteristischen Paarungen die beiden Ketten. Das Gerüst der DNA setzt sich zudem aus Zucker- und Phosphateinheiten zusammen. Jedes Zuckermolekül ist mit je einer Base und einer Phosphateinheit verbunden. Diese kleinen Einheiten aus Base, Zucker und Phosphat nennt man Nucleotide; von ihnen hängt die Stabilität der ganzen DNA ab.

Denn wenn in den Nucleotiden die Bindung zwischen Zucker- und Phosphateinheit zerbricht, kann der Bruch des ganzen DNA-Stranges die Folge sein.

Der Aufbau der DNA und ihrer chemischen Verbindungen spielen bei der Forschung von Illenberger eine wichtige Rolle. Denn die DNA wird nach den Erkenntnissen der Wissenschaftler nicht direkt durch das auftretende Strahlungsquant geschädigt. Aufgrund der elementaren Erhaltungssätze der Physik kann ein solches Teilchen nicht direkt das molekulare Netzwerk einer DNA aufbrechen oder verändern. Die zerstörerische Kraft birgt also nicht das Strahlungsquant selbst, sondern die sekundären Partikel. Diese Partikel entstehen beim Aufprall des Strahlungsquants auf das molekulare Netzwerk der Zelle. Wie ein großes Geschoss löst die Strahlung dabei aus dem Netzwerk der Zelle einen regelrechten „Elektronenschauer“ heraus.

Verglichen mit dem hochenergetischen Strahlungsquanten besitzen die sekundären Elektronen wesentlich weniger Energie: Sie reicht in den Bereich von 20 bis 30 Elektronenvolt. Damit können die sekundären Partikel nicht ohne weiteres chemische Bindungen aufbrechen, noch nicht einmal durch eine direkte Kollision. Dafür sind die Elektronen viel zu klein; ihre Masse beträgt weniger als ein Tausendstel der Masse eines Atoms oder eines Moleküls. Wegen ihrer geringen Masse und Energie ging man bisher davon aus, dass niederenergetische Elektronen keine besondere Rolle bei der DNA-Schädigung spielen. Dabei gleiche das Ganze der Geschichte von David gegen Goliath, erklärt Ilko Bald, der im Rahmen seiner Doktorarbeit an dem Projekt beteiligt ist. Zusammen mit Janina Kopyra

und Constanze König erforscht er die Reaktionen einzelner DNA-Bestandteile, wie zum Beispiel Zucker, auf niedrigerenergetische Elektronen. „Unsere Ergebnisse klingen zunächst paradox: Die DNA wird erst dann beschädigt, wenn niedrigerenergetische Elektronen in der Zelle noch weiter heruntergebremst werden und nur noch einen Bruchteil der Energie einer chemischen Bindung besitzen.“

Erst dann können die Elektronen ihre spezifische Wirkung auf die Basen in der DNA entfalten. Die Basen innerhalb des DNA-Gerüsts funktionieren nämlich wie Antennen. Sie können die Sekundärelektronen aufnehmen und dadurch die DNA verändern. Ihre Antennen sprechen jedoch nur auf Elektronen eines bestimmten Intervalls im niederenergetischen Bereich an. „Im Wissenschaftsjargon heißt das: DNA-Basen besitzen niederenergetische Resonanzen mit repulsivem Charakter“, erklärt Illenberger. „Repulsiv“ bedeutet „abstoßend“ und wenn die DNA-Base erst ein solches Elektron aufnimmt, ändert sich das energetische Verhältnis. Die Basenpaare halten nicht mehr zusammen, sondern stoßen sich ab. Die chemische Verbindung zerbricht und mit ihr die DNA – die Verbindungen des Doppelstrangs werden dann zu Sollbruchstellen.

Bis diese Forschungsergebnisse für die Weiterentwicklung der medizinischen Strahlentherapien tatsächlich genutzt werden, kann jedoch noch einige Zeit vergehen. Am Institut für physikalische und theoretische Chemie versucht man deshalb gezielt mit Strahlenbiologen und Medizinern in Kontakt zu treten. „Unsere Erkenntnisse können zum Beispiel bei der Entwicklung effektiverer Medikamente, die die Strahlentherapie gegen Krebs unterstützen, genutzt werden“, so Illenberger.

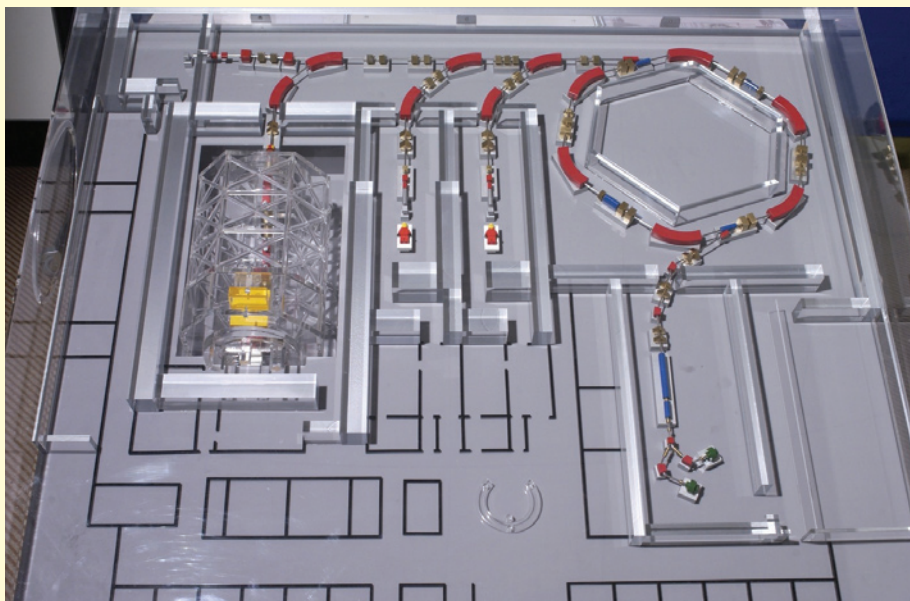
Aber auch andere Einsatzgebiete sind denkbar: Die Tatsache, dass bei der Feinabstimmung der

Elektronenergie in Molekülen chemische Bindungen an ganz bestimmten Stellen gebrochen werden können, ist eine neu entdeckte Eigenschaft, die besonders für technische Anwendungen interessant ist. Bei der Mikrostrukturierung von Oberflächen etwa, einem Verfahren das in der Informationstechnologie sehr wichtig ist. *Julia Kimmeler*

Einzigartig: Ionenstrahltherapie in Heidelberg

Eine weltweit einzigartige Anlage zur äußerst gezielten Bestrahlung von Tumoren entsteht zur Zeit in Heidelberg. Das Heidelberger Ionenstrahl-Therapie Centrum (HIT) ist die weltweit erste Anlage, in der mit verschiedenen Ionen – Protonen und schweren Kohlenstoff-Ionen – bestrahlt werden kann. Damit steht Patienten mit inoperablen Schädelbasis- und Hirntumoren, Weichteilsarkomen, Prostatakarzinomen oder bestimmte kindlichen Tumoren ab Ende 2007 unter der Leitung von Prof. Jürgen Debus ein effektives und präzises Therapieverfahren zur Verfügung. Bei der Protonen- oder Schwerionen-Therapie werden die Ionen über eine Beschleunigeranlage auf beinahe zwei Drittel der Lichtgeschwindigkeit gebracht und in den Tumor geschossen, dessen Gewebe so zerstört wird. Durch millimetergenaue Steuerung wird der Tumor punktgenau getroffen und das umgebende gesunde Gewebe geschont: Der Ionenstrahl dringt bis zu 30 Zentimeter in das Gewebe ein und weicht dabei höchstens einen halben Millimeter vom Zielpunkt ab. Am Heidelberger Ionenstrahl-Therapie Zentrum sollen jährlich mindestens 1000 Patienten behandelt werden.

Das HIT-Gebäude (das Bild zeigt ein Modell; Foto: Universitätsklinikum Heidelberg) verfügt auf 5000 Quadratmetern über drei Behandlungsplätze: zwei Horizontalplätze, bei der die Austrittsöffnung des Ionenstrahls nicht beweglich ist, und die Schwerionen-Gantry. Hier kann das Strahlführungssystem um die Körperlängsachse des Patienten rotieren und so den Tumor aus verschiedenen Richtungen in einem günstigen Winkel bestrahlen. Der Patient wird mit einem Roboter positioniert, die exakte Lage des Tumors unmittelbar vor der Bestrahlung mit Röntgendetektoren überprüft. Mit diesem aufwendigen Verfahren können selbst komplex geformte Tumoren über einen variablen Einstrahlwinkel mit der richtigen Strahlendosis erreicht werden. Die erforderliche Technik, insbesondere die Trägerkonstruktion, benötigt viel Platz: Die Gantry nimmt alle drei Etagen des Gebäudes in Anspruch. Die Haupttragestruktur der mehr als 600 Tonnen schweren Schwerionen-Gantry wird derzeit aufgebaut. Die Ionen-Gantry ist 25 Meter lang und 13 Meter breit. Rund 420 Tonnen werden bei der rotierenden Führung des Ionenstrahls bewegt. Die Anlieferung und Montage wird von der Firma MT Aerospace koordiniert und von Thyssen-Krupp durchgeführt.



Namensgeber von SI-Einheiten (Teil 14)

Werner von Siemens (1816-1892)



Abbildung 1: Werner von Siemens (1816–1892)

Werner Siemens (Abbildung 1) wurde am 13. Dezember 1816 in Lenthe bei Hannover als Sohn eines Gutspächters geboren. Aus finanziellen Gründen konnte er nicht studieren, so dass er die militärische Laufbahn einschlug und 1838 preußischer Artillerieoffizier wurde.

Die Erfindung eines Galvanisierungsverfahrens im Jahre 1841 und eines Zeiger- und Drucktelegraphen im Jahre 1846 zeigten bereits früh seine besondere technische Begabung. Er wandte sich zunächst der elektrischen Nachrichtentechnik zu und gründete 1847 mit Johann Georg Halske (1814–1890) in Berlin die „Telegraphen-Bauanstalt Siemens & Halske“, woraus die Keimzelle der heutigen Weltfirma Siemens AG wurde. Nachdem die Firma 1848 die erste Telegrafienlinie zwischen Berlin und Frankfurt am Main mit unterirdischen Kabeln erfolgreich gebaut hatte, schied Werner Siemens aus der Armee aus, um sich nur noch dem Gebiet der jungen Elektrotechnik widmen zu können.

Werner Siemens gehörte damals zu den ersten Fachleuten, die sich Gedanken machten über eine wirtschaftliche Möglichkeit zur Erzeugung elektrischer Energie. Am 29.5.1856 berichtete er in einem Brief an seinen Bruder

William Siemens (1823–1883) über die erfolgreiche Konstruktion eines Magnetstrom-Erzeugers mit Doppel-T-Anker. Dieses Gerät stellte eine der ersten praktisch brauchbaren Vorrichtungen dar, die auf dem Prinzip des Faradayschen Induktionsgesetzes eine elektrische Spannung erzeugen konnten. Jedoch war es auch mit diesem Gerät nicht möglich, elektrische Energie in großem Umfang für die Versorgung der Industrie, Handwerksbetriebe und Haushalte zu erzeugen. Der Größe und Stärke von natürlichen Magneten war eine Grenze gesetzt, so dass Generatoren mit Dauermagneten nur begrenzt mechanische Arbeit in elektrische Energie umwandeln konnten.

Erst eine Idee, die Werner Siemens im Jahre 1866 hatte, verhalf dem Induktionsgesetz von Michael Faraday zu seiner großen praktischen Bedeutung. Werner Siemens erfand in diesem Jahr mit seiner „Dynamomaschine“ (Abbildung 2) einen

Gleichstrom-generator, der keinen Dauermagneten benötigte. Er hatte festgestellt, dass beim Abschalten des Erregerstromes eines Elektromagneten ein schwacher Magnetismus im Eisen zurückblieb. Anstatt eines Dauermagneten nutzte er diesen Restmagnetismus, um eine Induktionsspannung zu erzeugen.

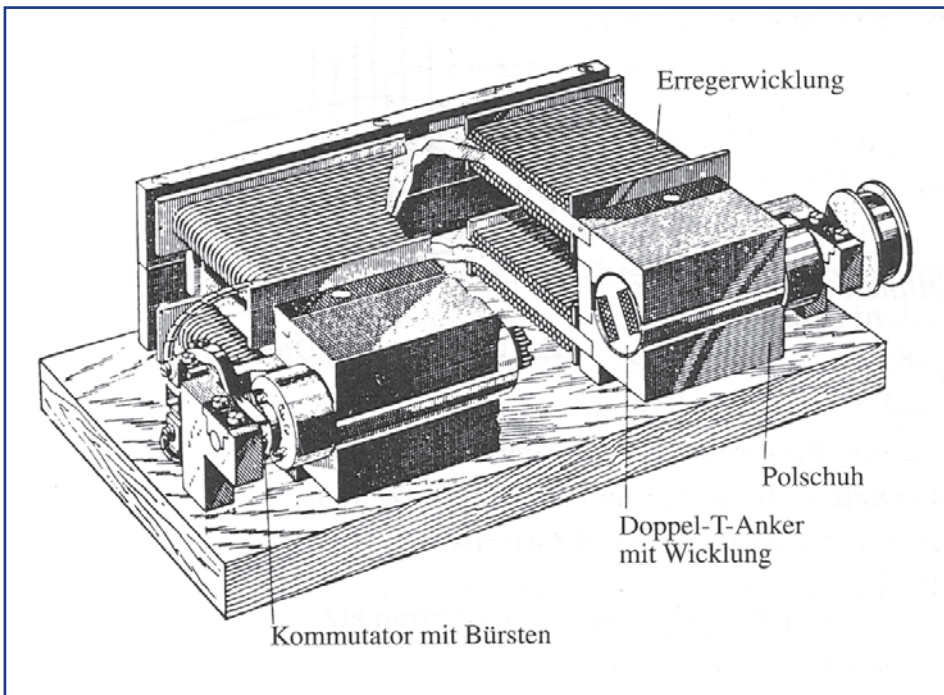


Abbildung 2: Schnittzeichnung des ersten „Dynamo“, wie Werner Siemens die Maschine nannte.

Werner Siemens stellte mit dem Bau eines ersten Versuchsgerätes seine Idee unter Beweis. Zwischen den Polschuhen eines hufeisenförmigen Weicheisengestelles ordnete er einen drehbaren Doppel-T-Anker an. Der nach der ersten Magnetisierung des Weicheisens zurückgebliebene Restmagnetismus genügte, um in der Ankerwicklung eine Wechselspannung zu induzieren, sobald der Anker in die richtige Richtung gedreht wurde. Mit dem Stromwender wurde die Wechselspannung in eine Gleichspannung umgewandelt, die dann über Bürsten abgegriffen werden konnte.

Von dem erzeugten Gleichstrom zweigte man einen Teil ab und schickte ihn durch die Wicklung des Elektromagneten (Nebenschlussprinzip). Dies führte zur Verstärkung des Restmagnetismus, wodurch die in der Ankerwicklung induzierte Spannung erhöht wurde.

Der Magnetismus des Weicheisengestelles und die induzierte Ankerspannung erfuhren eine kontinuierliche Steigerung bis zu einem Grenzwert, der von der Drehzahl des Ankers abhängig war. Diesen Vorgang der Selbsterregung eines Generators ohne Verwendung eines besonderen Dauermagneten bezeichnete man als dynamo-elektrisches Prinzip. Der Technik war es jetzt mit der Erfindung der Dynamomaschine grundsätzlich möglich, elektrische Ströme von fast unbegrenzter Stärke auf einfache Weise wirtschaftlich zu erzeugen. Die Voraussetzungen für den Großmaschinenbau waren geschaffen.

Die erste Dynamomaschine von Werner Siemens hatte eine Leistung von etwa 30 Watt bei einer Drehzahl von 1200 pro Minute. Über seine erfolgreichen Experimente mit der Dynamomaschine berichtete Werner Siemens zum ersten Mal in einem Brief vom 4.12.1866 an seinen Bruder William in London. In diesem Brief schrieb er:

„Ich habe eine neue Idee gehabt ... Nimmt man eine elektromagnetische Maschine, welche so konstruiert ist, daß der feststehende Magnet ein Elektromagnet mit konstanter Polrichtung ist, während der Strom des beweglichen Magneten gewechselt wird; schaltet man ferner eine Batterie ein, welche den Apparat also bewegen würde und dreht nun die Maschine in entgegengesetzter Richtung, so muß der Strom sich steigern. Es kann darauf die Batterie angeschlossen und entfernt werden, ohne die Wirkung aufzuheben....“

Am 17.1.1867 verlas Professor Gustav Magnus (1802–1870) in der Akademie der Wissenschaften in Berlin eine von Werner Siemens verfasste Arbeit, die die Umwandlung von mechanischer Arbeit in elektrische Energie ohne Verwendung von Dauermagneten beinhaltet. Damit war die Erfindung des dynamo-elektrischen Prinzips der Öffentlichkeit bekanntgegeben und das elektrotechnische Zeitalter begründet. Die wirtschaftliche elektrische Energietechnik konnte also ihren Anfang nehmen.

Als man nun elektrische Energie preiswert in großem Umfang mit Hilfe von Generatoren erzeugen konnte, gewann der elektromotorische Antrieb sprunghaft an Bedeutung. Die Gleichstrommaschine von Werner Siemens funktioniert nicht nur als Generator, sondern konnte auch als Motor betrieben werden. Legte man an die beiden Anschlussklemmen der Dynamomaschine eine Gleichspannung, so lief sie als Motor und konnte zum Antrieb von Arbeitsmaschinen verwendet werden.

Die Fabriken erhielten mit dem Elektromotor endlich eine langersehnte Antriebsmaschine, die praktisch und bequem war. Es dauerte nicht lange, bis der Elektromotor vielerorts die alten Wasserräder, Windräder und Dampfmaschinen verdrängt hatte und die führende Stellung

Siemens

Siemens (S) ist die abgeleitete SI-Einheit des elektrischen Leitwerts. Dieser ist der Reziprokwert des elektrischen Widerstandes eines Leiters.

Definition des Siemens (S)

1 Siemens (S) ist der elektrische Leitwert eines Leiters mit dem elektrischen Widerstand 1 Ohm.

$$1 \text{ S} = \frac{1}{\Omega} = 1 \frac{\text{A}}{\text{V}}$$

unter den Antriebsmaschinen einnahm.

Elektromotoren eroberten sich aber nicht nur bei stationären Antrieben einen sicheren Einsatzort, sondern auch bei Schienenfahrzeugen. Bereits im Jahr 1879 stellte die von Werner Siemens und Johann Georg Halske (1814–1890) gegründete Firma Siemens & Halske auf der Gewerbeausstellung in Berlin eine Lokomotive vor, die von einem Elektromotor mit einer Nennleistung von 2 kW angetrieben wurde.

Lange dauerte es dann nicht mehr, bis die Öffentlichkeit einen Nutzen von diesem neuartigen Antrieb hatte. Am 12.5.1881 fuhr durch den Berliner Vorort Lichterfelde bereits die erste von einem Elektromotor angetriebene Straßenbahn, die unser Straßenbild in den Städten bis heute prägt.

Neben diesen Pionierleistungen war Werner Siemens 1877 an der Schaffung des deutschen Patentgesetzes und 1887 an der Gründung der „Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“ beteiligt.

Werner von Siemens starb am 6. Dezember 1892 fast 76-jährig in Charlottenburg bei Berlin, nachdem er vom Deutschen Kaiser 1888 in Anerkennung seiner Leistungen als Erfinder und Unternehmer geadelt wurde.

Namensgeber von SI-Einheiten (Teil 15)

Rolf Maximilian Sievert (1896-1966)



Abbildung 1: Rolf Maximilian Sievert (1896–1966)

Rolf Maximilian Sievert (Abbildung 1) wurde im Jahre 1896 als Sohn des erfolgreichen und reichen Kabelfabrikanten deutscher Herkunft, Max Sievert, und seiner schwedischen Ehefrau Sofia in Stockholm geboren.

Max Sievert starb, als Rolf gerade 17 Jahre alt war. Dieser sollte ursprünglich die väterliche Fabrik übernehmen, zeigte hierzu aber wenig Neigung. Er machte ein schwaches Abitur und versuchte sich dann zunächst mit dem Studium der Medizin und, als ihm diese nicht zusagte, demjenigen der Elektrotechnik in Stockholm. Auch das war wenig erfolgreich, da er sich als Sohn reicher Eltern lieber Freizeit-Aktivitäten widmete, zum Beispiel dem Segelsport. Schließlich aber studierte er Astronomie, Meteorologie, Mathematik und Mechanik an der Universität Uppsala. 1919 machte er dort sein Diplom.

Sievert

Sievert (Sv) ist die abgeleitete SI-Einheit der Äquivalentdosis D_q einer ionisierenden Strahlung in menschlichem oder tierischem Gewebe. Hierbei wird der Tatsache Rechnung getragen, dass verschiedene Strahlenarten im Gewebe bei der gleichen in Gray (Gy) gemessenen Energiedosis D verschiedene biologische Wirkungen entfalten können. Für den Zusammenhang zwischen D_q und D gilt $D_q = qD$ mit dem dimensionslosen Bewertungsfaktor q , der rein empirisch ermittelt wird. Zum Beispiel ist $q = 1$ für Röntgen-, Gamma- und Betastrahlung, $q = 20$ bei Alphastrahlung und $q = 10$ bei Neutronenstrahlung.

Definition des Sievert (Sv)

Bei $q = 1$ gilt $D_q = D$ und damit $1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy}$. Da q dimensionslos ist, sind die Beziehungen von Sv und Gy zu anderen Einheiten identisch. Es gilt daher

$$1 \text{ Sv} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

In seiner Diplomarbeit lernte er sein späteres, lebenslanges Arbeitsgebiet kennen: Er untersuchte die Strahlungsintensität eines Radiumpräparates. Danach schloss er noch ein Physikstudium in Stockholm an und wurde danach Assistent am Nobelinstitut der schwedischen Akademie der Wissenschaften.

Auch in Rolf Sieverts Lebensweg spielte der Zufall eine große Rolle. Während einer Studienreise in die USA im Jahr 1920 traf er den bedeutendsten schwedischen Radiologen, Prof. Gösta Forssell. Letzteren beschäftigte die Frage nach einer exakten Bestimmung der Wirkung von Röntgen- oder Kernstrahlung auf biologische Gewebe. Nur bei einer genauen Messung der „Äquivalent-Dosis“ (siehe Kasten) kann man nämlich die therapeutische Wirkung dieser Strahlen (zum Beispiel zur Bekämpfung von Krebs) ausnutzen, ohne Strahlenschäden zu erzeugen. Rolf Sievert über-

zeugte Gösta Forssell, dass nur die Physik hier weiterhelfen konnte.

1925 kam es zur Gründung der „International Commission on Radiological Protection“, dessen Chairman Rolf Sievert wurde. Auf ihn und seine Mitarbeiter gehen die grundlegenden Arbeiten zurück, die unseren heutigen Kenntnissen den Weg bereiteten.

Obwohl Rolf Maximilian Sievert ein international bekannter Mann mit zahlreichen wichtigen Ämtern wurde, fand er gelegentlich noch Zeit für seine Hobbies: Segeln, Orgel spielen und Schmetterlinge sammeln. Sievert starb im Jahre 1966.

Vergiftungen und Überdosierungen

Prof. em. Dr. Reinhard Ludewig, Dr. Ralf Regenthal (Herausgeber): *Akute Vergiftungen und Arzneimittelüberdosierungen. Schnell- und Hintergrundinformationen zu Erkennung, Verlauf, Behandlung und Verhütung*. 10. Auflage, 73 Abbildungen; 936 Seiten; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 2007; ISBN 978-3-8047-2280-4; 78,00 Euro.

200 000 mal im Jahr müssen Ärzte in deutschen Praxen und Kliniken Vergiftungen behandeln und sofort sichere Therapieentscheidungen treffen, um dauerhafte Schäden zu verhindern und Leben zu retten. Dabei bietet dieses Buch eine systematisch geordnete und übersichtliche Hilfe.

Einleitend umreißt der allgemeine Teil des Buches Epidemiologie, rechtliche Aspekte, allgemeine Maßnahmen, Differentialdiagnose und Therapie bei Vergiftungen. Im speziellen Teil sind die Stoffe alphabetisch geordnet. Ärzte, Apotheker, Chemiker, Kriminologen, Umweltschützer und andere Helfer erhalten:

- einen raschen Überblick über altbewährte und neue Arzneimittel mit ihren Synonyma, Generika und ihren wichtigsten toxikologischen Daten, sowie über Gifte, Industrie- und Haushaltschemikalien, Drogen, radioaktive Stoffe und Dopingmittel.
- Informationen zu wichtigen Interaktionen, allergischen Reaktionen, (Massen)Vergiftungen unklarer Herkunft und praxisnahen Nachweismethoden.
- Abbildungen und tabellarische Übersichten zu toxikologischen und therapeutischen Plasmakonzentrationen, zum Einsatz von Antidoten sowie zur Schnellidentifikation von giftigen Pflanzen, Tieren, Pilzen und Designerdrogen.
- ein umfangreiches Sachregister mit über 13 000 Schlagwörtern zum Auffinden jedes nur möglichen Suchbegriffs sowie zahlreiche Quellenachweise.

Wohl aus Kostengründen hat man die Farbbildungen nicht in den Hauptteil integriert, sondern als Anhang zusammengefasst. Dennoch: Seit mehr als 40 Jahren trägt dieses Nachschlagewerk zur Verhütung und Behandlung von toxikologischen und pharmakotherapeutischen Zwischenfällen bei. CS



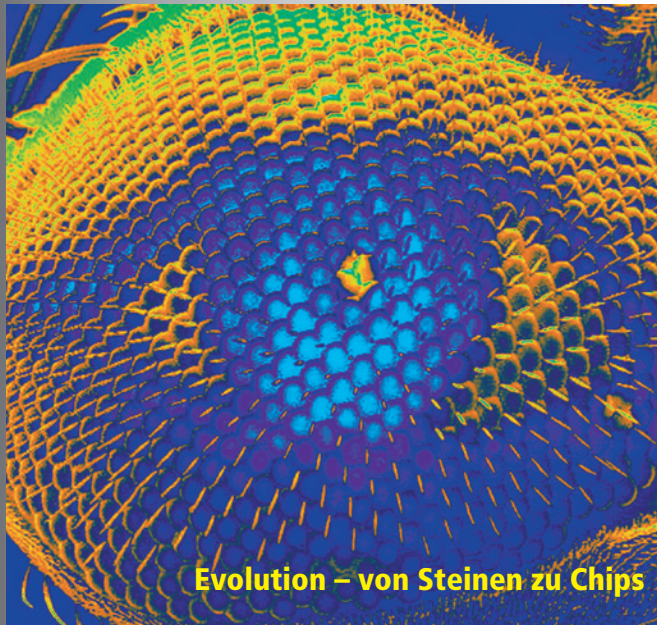
Proteine, Gene und Hormone

Das Rezeptor-Protein SLP3 haben Wissenschaftler vom Max-Delbrück-Centrum für Molekulare Medizin (MDC) Berlin-Buch erstmals bei Säugetieren nachgewiesen. Es ist ein Molekül, welches eine wichtige Rolle bei der Umwandlung mechanischer Reize in Nervenimpulse spielt. Sie konnten zeigen, dass das Protein notwendig ist, um feinste Berührungen wahrzunehmen. Solche Moleküle könnten in Zukunft wichtige Angriffspunkte für die Therapie chronischer Schmerzen sein, beispielsweise neuropathischer Schmerzen. **Die Haut** ist das größte Sinnesorgan des Menschen, über das er Berührung und Schmerz wahrnimmt.

Substanzen zur Musterbildung gefunden haben jetzt theoretische Physiker und Mathematiker der Universität Freiburg um die Forschergruppe von Professor Dr. Jens Timmer in Zusammenarbeit mit Biologen vom Max-Planck Institut für Immunbiologie in Freiburg. Damit gibt es erstmalig Beweise für eine in den 50er Jahren von dem englischen Mathematiker Alan Turing entwickelte Hypothese für Musterbildung, die die Verteilung von Haarfollikeln von Mäusen bestimmen. Durch einen systembiologischen Ansatz, der experimentelle Ergebnisse mit mathematischen Modellen und Computersimulationen verknüpft, konnten die Wissenschaftler zeigen, dass bestimmte Proteine die räumliche Anordnung von Haarfollikeln maßgeblich kontrollieren und den theoretischen Anforderungen der Turing-Hypothese der Musterbildung genügen. Gemäß den Vorhersagen des mathematischen Modells ändern sich die Dichte sowie die Anordnung von Haarfollikeln bei verstärkter oder verminderter Konzentration der beteiligten Substanzen.

Ein für die Fettaufnahme entscheidendes Protein, das „Fatty Acid Transport Protein 4“ (FATP4), befindet sich nicht auf der Oberfläche der Darmschleimhautzellen und kann deshalb auch keine Fettsäuren ins Zellinnere transportieren. FATP4 befindet sich vielmehr in den Zellen und sorgt als Enzym dafür, dass die Fettsäuren für eine Weitergabe an den Blutkreislauf aufbereitet werden. Das haben jetzt Wissenschaftler der Medizinischen Universitätsklinik Heidelberg um Prof. Stremmel entdeckt. Danach funktioniert die Aufnahme von Nahrungsfetten im Darm völlig anders als bisher angenommen und in Lehrbüchern verbreitet. Die Arbeit hat maßgeblichen Einfluss auf die Entwicklung neuer Behandlungskonzepte, bei denen eine übermäßige Aufnahme von Nahrungsfetten verhindert werden soll, etwa bei Fettsucht und Diabetes.

Ein Zusammenspiel von Proteinen im Herzen als mögliche Ursache für tödliche Herzrhythmusstörungen hat die Forschergruppe unter der Leitung von Dr. Lars S. Maier, Herzzentrum Göttingen, beschrieben. Dort hat man entdeckt, dass die Natrium-Kanäle, die entscheidend für die elektrische Aktivität des Herzmuskels sind, auch durch das Protein CaMKII (Kalzium/Calmodulin-abhängige Proteinkinase II) reguliert werden. Das Ergebnis könnte die Grundlage für die zukünftige Behandlung schwerer Herzrhythmusstörungen sein.



Evolution – von Steinen zu Chips

Im Wissenschaftsteil: Sieben Beiträge junger Forscher

- Wie man einen Bücherscanner baut
- Pseudoprimezahlen sorgen für Sicherheit
- Ein Holzvergaser hilft beim Rasen mähen
- Ob der Aralsee austrocknet
- Entwicklung eines Refraktometers
- Ein Büchereiprogramm für Schulen
- Seifenblasen – mathematisch schön

FAX-Hotline:
06223-9707-41

Für 40 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent vierteljährlich die „Junge Wissenschaft“.

Dazu als Abogeschenk das CLB-Buch

Alles Repetito – oder was???

Die beliebten Fragen aus dem CLB-Memory gibt es auch als Buch (244 Seiten mit ca. 80 Abbildungen; ISBN 3-9810449-0-8). Hier stehen Antworten und ausführliche Erläuterungen dazu. Die Themen werden zudem durch einen geschichtlichen Rückblick und Randinformationen in einen Gesamtzusammenhang eingeordnet. Karikaturen von Ans de Bruin lockern die harte Arbeit beim Lösen der Fragen auf.

Preis je Buch: 24,50 Euro incl. MWSt. und Versand.

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die „Junge Wissenschaft“ abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die Zeitschrift zunächst für ein Jahr (=4 Ausgaben) zum Preis von 40,00 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 4,80 Euro, Ausland: 8,20 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, Bammertaler Straße 6–8, 69251 Gaiberg, schriftlich widerrufen. Zur Wahrung der Frist genügt die rechtzeitige Absendung des Widerrufs. Gesehen, gelesen, unterschrieben. Ich bestätige die Kenntnisnahme des Widerrufsrechts durch meine 2. Unterschrift.

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

Bulmahn
Kickuth

Alles Repetito – oder was???

Alles Repetito – oder was???

fragt der Bachelor die Laborantin



Rubikon

Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

ANALYSEN

Analytische Laboratorien
Prof. Dr. H. Malissa u. G. Reuter GmbH
Postfach 1106, D-51779 LINDLAR
Tel. 02266 4745-0, Fax 02266 4745-19

Ilse Beetz
Mikroanalytisches Laboratorium
Postfach 1164, D-96301 Kronach
Industriestr. 10, D-96317 Kronach
Tel. 09261 2426, Fax 09261 92376

ARBEITSSCHUTZARTIKEL



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

CHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

GERBU Biotechnik GmbH
Am Kirchwald 6, D-69251 Gaiberg
Tel. 06223 9513 0, Fax: 06223 9513 19
www.gerbu.de, E-mail: gerbu@t-online.de

DEUTERIUMLAMPEN



0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

DICHTUNGSSCHEIBEN AUS GUMMI MIT AUFVULKANISIERTER PTFE-FOLIE

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
Teletex 5 121 845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR



0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

GEFRIERTROCKNER

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 8380-80
Internet: http://www.zirbus.de

GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN



Martin Christ GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12



Steris GmbH
Kalscheurener Str. 92
D-50354 Hürth/Germany
Tel. 02233 6999-0
Fax 02233 6999-10

HOHLKATHODENLAMPEN



0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



Föhrenstr. 12
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com



Kendro Laboratory Products GmbH
Herausstr. 12-14, D-63450 Hanau
Tel. 01805 536376 Fax 01805 112114
www.kendro.de, info@kendro.de

KÜVETTEN

Hellma GmbH & Co. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

LABORCHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

LABOREINRICHTUNGEN



Köttermann
Systemlabor

Köttermann GmbH & Co KG
Tel. 05147 976-0 Fax 05147 976-844
www.koettermann.de,
systemlabor@koettermann.de

LABOREINRICHTUNGEN

Wesemann GmbH & Co. KG
Postfach 1461, D-28848 Syke
Tel. 04242 594-0, Fax 04242 594-222
http://www.wesemann.com

LABORHILFSMITTEL



Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

LABOR-SCHLÄUCHE UND -STOPFEN AUS GUMMI

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
TeleTex 5121845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

LABORZENTRIFUGEN, KÜHLZENTRIFUGEN



Föhrenstr. 12
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com



Kendro Laboratory Products GmbH
Herausstr. 12-14, D-63450 Hanau
Tel. 01805 536376 Fax 01805 112114
info@kendro.de, www.kendro.de



Sigma Laborzentrifugen GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12

LEITFÄHIGKEITS-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

Große
Anzeigen zu
teuer? Hier
kostet ein
Eintrag nur
6 Euro pro
Zeile, ein
Millimeter
pro Spalte
3 Euro!

MIKROSKOPE



hund
WETZLAR

**Labor- und Routine-
Mikroskope
Stereolupen und
Stereomikroskope**

Helmut Hund GmbH
Postfach 1669 · 35526 Wetzlar
Telefon: (0 64 41) 20 04-0
Telefax: (0 64 41) 20 04-44

OLYMPUS OPTICAL CO.
(EUROPA) GMBH
Produktgruppe Mikroskope
Wendenstr. 14-18
D-20097 Hamburg
Tel. 040 237730
Fax 040 230817
email: microscopy@olympus-europa.com

OPTISCHE TAUCHSONDEN

Hellma GmbH & Co. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

PARTIKELANALYSE



0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

PH-MESSGERÄTE



HANNA
instruments
Deutschland GmbH

HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

REINIGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS



ROTH
Roth GmbH + Co. KG
Postfach 10 01 21
D-76231 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



HANNA
instruments
Deutschland GmbH

HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

STERILISATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

TEMPERATUR-MESSGERÄTE

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



TEMPERATUR-MESSGERÄTE



HANNA
instruments
Deutschland GmbH

HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

THERMOMETER

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



VAKUUMKONZENTRATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

CLB-Geschichte

Fortsetzung von Umschlagseite 2

109

Strukturaufklärung von Peptiden

Von größter Wichtigkeit für die folgende Strukturanalyse ist, daß der DNP-Rest bei den üblichen Hydrolysebedingungen nicht abgespalten wird. Man kann somit mit diesem DNP-Rest die N-terminale Aminosäure in einem Polypeptid markieren. Nach der Hydrolyse des DNP-Polypeptides sucht man die Aminosäure, die den DNP-Rest noch besitzt, sie muß die N-terminale Aminosäure des Polypeptides sein.

Totalhydrolyse und Partialhydrolyse

Kocht man Peptide mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit, so werden die einzelnen Peptidbindungen aufgespalten, und es entstehen unter Wasseraufnahme die entsprechenden Aminosäure-hydrochloride, die man durch Neutralisation in die freien Aminosäuren umwandeln kann. Diese totale Zerlegung eines Peptides in seine einzelnen Bausteine nennt man Totalhydrolyse. Ein solches Totalhydrolysat kann man papierchromatographisch auf Aminosäuren untersuchen. Dadurch erhält man Auskunft über die im Polypeptid vorhandenen Aminosäuren, nicht aber über ihre Reihenfolge in der Peptidkette.

Läßt man konzentrierte Salzsäure jedoch nur bei 37° C während Stunden bis Tagen auf Peptide einwirken, so werden nicht alle Peptidbindungen aufgespalten. Es entstehen zahlreiche kleinere Bruchstücke, meist Di- und Tripeptide. Diese Zerlegung des Polypeptides in kleinere Peptide nennt man Partialhydrolyse. Gewöhnlich kann man hierbei nicht voraussagen, an welchen Stellen der Peptidkette die Säure angreift. Diese Hydrolyse wird daher als ungerichtet bezeichnet.

Peptidbindungen können auch enzymatisch gespalten werden. Meist greifen diese Enzyme an ganz bestimmten Stellen der Peptidkette an. So öffnet z. B. Trypsin nur Peptidbindungen, an denen die Carboxylgruppe von basischen Aminosäuren, und Chymotrypsin nur solche, an denen die Carboxylgruppe aromatischer Aminosäuren beteiligt ist. Mit diesen Enzymen kann also eine gerichtete Partialhydrolyse vorgenommen werden. Geeignet ist auch Pepsin, dessen Verhalten allerdings nicht immer vorausgesagt werden kann.

Bei Verwendung von Enzymen kann man die ursprüngliche Polypeptidkette in größere Bruchstücke zerlegen, als dies mit Säuren der Fall ist.

Bestimmung der Aminosäure-Reihenfolge

Das in seiner Konstitution aufzuklärende Polypeptid muß zuvor, z. B. durch Gegenstromverteilung, Elektrophorese oder auch chromatographische Trennverfahren, gereinigt werden, damit alle störenden Begleitstoffe entfernt sind. Darauf wird die N-terminale Aminosäure des Polypeptides durch Dinitrophenylierung (s. S. 108) markiert. Das so erhaltene DNP-Polypeptid wird nun einer Partialhydrolyse unterworfen. Hierbei entstehen z. B. Di- und Tripeptidbruchstücke der ursprünglichen DNP-Polypeptidkette. Darunter müssen sich logischerweise befinden:

Große Anzeigen zu teuer? Hier kostet ein Eintrag nur 6 Euro pro Zeile, ein Millimeter pro Spalte 3 Euro!

110 Strukturaufklärung von Peptiden

A. DNP-Peptide, die von der N-terminalen Seite der DNP-Polypeptidkette stammen. Diese Bruchstücke enthalten alle die N-terminale Aminosäure, deren Aminogruppe mit dem DNP-Rest markiert ist.

gereinigtes Polypeptid
↓
DNP-Polypeptid

partielle Hydrolyse, dann Extraktion mit Essigester:

im Essigester:
A-Gruppe
= N-terminale Spaltstücke, welche mit dem DNP-Rest markiert sind.

Trennung

DNP-A₁ DNP-A₂ DNP-A₃

in der wäßrigen Phase:
B-Gruppe
= Spaltstücke ohne ursprüngliche N-terminale Aminosäure.

Trennung

B₁ B₂ B₃ B₄ B₅

Dinitrophenylierung

DNP-B₁ DNP-B₂ DNP-B₃ DNP-B₄ DNP-B₅

B. Peptide, die den DNP-Rest nicht und somit auch die N-terminale Aminosäure der ursprünglichen Polypeptidkette nicht enthalten. Diese Bruchstücke des ursprünglichen Polypeptides weisen nun natürlich alle wieder eine N-terminale Aminosäure mit freier Aminogruppe auf.

Die aus der Partialhydrolyse hervorgehende Mischung von Peptiden der A- und B-Gruppe wird mit Essigester extrahiert. In der Essigesterphase befinden sich nun die DNP-Peptide der A-Gruppe. In der anderen Phase verbleiben die Peptide der B-Gruppe, welche die N-terminale Aminosäure des ursprünglichen Polypeptids nicht mehr enthalten.

Durch chromatographische und elektrophoretische Trennverfahren isoliert man nun die verschiedenen DNP-Peptide der A-Gruppe. Auch die Peptide der B-Gruppe werden in gleicher Weise getrennt und isoliert. In der A-Gruppe findet man so vielleicht eine DNP-Aminosäure, ein DNP-Dipeptid und ein DNP-Tripeptid (im folgenden Schema als DNP-A₁, DNP-A₂ und DNP-A₃ be-

111 Strukturaufklärung von Peptiden

zeichnet). In der B-Gruppe findet man dagegen eine größere Zahl freier Peptide und wahrscheinlich auch Aminosäuren (z. B. B₁-B₅). Diese Peptide der B-Gruppe, welche alle wieder eine eigene N-terminale Aminosäure mit freier Aminogruppe haben, werden der Reihe nach einzeln dinitrophenyliert, d. h. man markiert bei diesen Bruchstücken ebenfalls die N-terminale Aminosäure (DNP-B₁ bis DNP-B₅).

Bis zu diesem Schritt der Strukturaufklärung hat man eine größere Zahl einzelner DNP-Peptide erhalten. Jetzt muß man die Struktur dieser DNP-Peptide aufklären.

Die zahlreichen DNP-Peptide (unter denen sich auch DNP-Aminosäuren befinden können) werden einzeln totalhydrolysiert. Man extrahiert darauf jedes Hydrolysat mit Essigester. In der Essigesterphase befindet sich jeweils die N-terminale Aminosäure des betreffenden DNP-Peptides, während in der salzsauren Phase eine weitere, evtl. auch zwei oder drei Aminosäuren verbleiben. Der Nachweis der DNP-Aminosäuren und freien Aminosäuren geschieht papierchromatographisch, die Identifizierung in derselben Weise gegen Blindproben.

Damit kennt man die Aminosäurezusammensetzung der einzelnen DNP-Fragmente: DNP-A₁ bis DNP-A₃ und DNP-B₁ bis DNP-B₅.

Die sich überlappenden einzelnen Fragmente müssen nun gemäß ihrer Aminosäurezusammensetzung widerspruchlos geordnet werden, worauf man die Reihenfolge der einzelnen Aminosäuren des ursprünglichen Polypeptides ableiten kann.

Ein Pentapeptid

Als Beispiel diene uns ein einfaches, lineares Pentapeptid der folgenden Aminosäureihenfolge: Alanyl-leucyl-phenylalanyl-glycyl-valin. In der A- bzw. B-Gruppe könnte man in diesem Fall etwa folgende Fragmente finden, deren Zusammensetzung nach der Totalhydrolyse papierchromatographisch ermittelt werden muß:

DNP-A₁ = DNP-Ala-OH
DNP-A₂ = DNP-Ala-Leu-OH
DNP-A₃ = DNP-Ala-Leu-Gly-OH
DNP-B₁ = DNP-Leu-Gly-OH
DNP-B₂ = DNP-Leu-Gly-Phe-OH
DNP-B₃ = DNP-Gly-Phe-OH
DNP-B₄ = DNP-Gly-Phe-Val-OH
DNP-B₅ = DNP-Phe-Val-OH

Totalhydrolyse
↓
Papierchromatographie

= DNP-Ala-OH + H-Leu-OH
= DNP-Ala-OH + H-Leu-OH + H-Gly-OH
= DNP-Ala-OH + H-Leu-OH + H-Gly-OH + H-Phe-OH
= DNP-Leu-OH + H-Gly-OH + H-Phe-OH
= DNP-Leu-OH + H-Gly-OH + H-Phe-OH + H-Val-OH
= DNP-Gly-OH + H-Phe-OH + H-Val-OH
= DNP-Phe-OH + H-Val-OH

112 Strukturaufklärung von Peptiden

Auf Grund der Zusammensetzung dieser einzelnen Fragmente kann man die Struktur des ursprünglichen Polypeptides rekonstruieren, denn die einzelnen Teilstücke überlappen sich:

DNP-A₁ = DNP-Ala-OH
DNP-A₂ = DNP-Ala-Leu-OH
DNP-A₃ = DNP-Ala-Leu-Gly-OH
DNP-B₁ = DNP-Leu-Gly-OH
DNP-B₂ = DNP-Leu-Gly-Phe-OH
DNP-B₃ = DNP-Gly-Phe-OH
DNP-B₄ = DNP-Gly-Phe-Val-OH
DNP-B₅ = DNP-Phe-Val-OH

H-Ala-Leu-Gly-Phe-Val-OH = Reihenfolge der Aminosäuren im Peptid

An Hand dieser Analyse kann man nun aber noch nicht entscheiden, ob es sich wirklich um ein Pentapeptid handelt, denn ebensogut kann ein Dekapeptid aus zwei zusammengeknüpften Pentapeptiden dieser Aminosäureihenfolge vorliegen. Dies ist zwar wenig wahrscheinlich, sonst hätte man vermutlich auch Fragmente der Reihenfolge Valyl-alanin, Phenylalanyl-valyl-alanin usw. finden müssen. Immerhin muß eine geeignete Molekulargewichtsbestimmung endgültig aussagen, ob es sich um ein Pentapeptid oder Dekapeptid handelt.

Natürlich hätte man in obigem Beispiel auch mehr und andere einzelne Fragmente finden können, es wäre aber auch dann möglich, die Struktur abzulesen.

Polypeptide

In gleicher Weise läßt sich die Konstitution eines höhermolekularen Polypeptids ermitteln; der einzige Unterschied besteht darin, daß in diesem Fall ein größerer Aufwand an Arbeit nötig ist. Solche Konstitutionsaufklärungen sind erst möglich geworden durch die modernen, substanzsparenden Trennmethode wie Papierchromatographie, Papierelektrophorese, Gegenstromverteilung usw. Cyclische Polypeptide müssen zuerst durch schonendste Hydrolyse in lineare Polypeptide übergeführt werden.

In Polypeptiden sind auch sehr oft Diamino-monocarbonsäuren zu finden, z. B. Diaminobuttersäure, Lysin, Ornithin usw. Meist sind diese Aminosäuren über die α-Aminogruppe und Carboxylgruppe in die Peptidkette eingebaut, d. h. die stärker basische ε-Aminogruppe ragt aus der Peptidkette heraus. Findet man nach dem Analysengang von solchen Diamino-monocarbonsäuren DNP-Derivate der folgenden Struktur, so ist dies ein eindeutiger Hinweis auf eingebaute Moleküle Diamino-monocarbonsäuren:

H₂N-CH-COOH
(CH₂)_n
NH-DNP

=

...HN-CH-CO...
(CH₂)_n
NH₂
A

oder

...HN-CH-COOH
(CH₂)_n
NH₂
B

113 Strukturaufklärung von Peptiden

Hier handelt es sich um ein eingebautes Molekül Diamino-monocarbonsäure, d. h. im Polypeptid ist nur die ε-Aminogruppe in freier Form vorhanden. Die Entscheidung zwischen Möglichkeit A (mittelständig) und Möglichkeit B (C-terminal) kann bei der Zusammenstellung der einzelnen Fragmente getroffen werden.

DNP-HN-CH-COOH
(CH₂)_n
NH-DNP

=

H₂N-CH-CO...
(CH₂)_n
NH₂

Dieses Molekül Diamino-monocarbonsäure muß sich am Anfang einer Peptidkette befinden, es ist über die Carboxylgruppe an die Kette angeschlossen, α- und ε-Aminogruppe sind im Polypeptid also in freier Form vorhanden.

Außer dieser Methode der Strukturaufklärung hat man noch eine größere Zahl anderer entwickelt. Sie beruhen auf einem ähnlichen Prinzip: man kann nämlich z. B. auch die C-terminale Seite eines Peptids markieren, die Struktur also von der C-terminalen Aminosäure her ableiten.

Übersichtsreferate über die Strukturaufklärung finden sich bei: M. Brenner: Chimia 7, 198 (1953). H. G. Khorana: Quart. Rev., Chem. Soc. London, 6, 340 (1952); F. Sanger: Adv. Protein Chem. VII, 2 (1952).

Bestimmung der Konfigurationszugehörigkeit

Die Zugehörigkeit der einzelnen Aminosäurebausteine zur L- oder D-Konfiguration kann festgestellt werden, indem man von den einzelnen Fragment-Totalhydrolysaten noch zusätzlich zwei papierchromatographische oder papier-elektrophoretische Aufnahmen macht. Das eine wird in normaler Weise ange-färbt und ausgewertet, es dient als Bezugsbasis. Das andere wird vor dem An-färben mit einem geeigneten Ferment, das nur D-Aminosäuren abbauen und zerstören kann, besprüht und behandelt. Dann wird es ebenfalls ange-färbt und mit dem Bezugsschromatogramm verglichen. Dort, wo im zweiten Chromato-gramm im Vergleich zum ersten keine Aminosäureflecken mehr vorhanden sind, handelt es sich um D-Aminosäuren.

Erläuterung zum Titelbild: Die katalytische Hydrierung hat sich seit den ersten Versuchen von Sabatier und Senderens (1900) zu einer der wichtigsten Methoden der Chemie entwickelt. Nicht nur für das Arbeiten im Laboratorium, sondern auch für die Herstellung großtechnischer Produkte wie Ammoniak, Benzin, von gehärtetem Fett und zahlreichen Kunststoffen besitzt das Katalyseverfahren hervorragende Bedeutung. Hohe Lebensdauer und Aktivität bleiben den meisten Katalysatoren nur bei Ausschluß von sog. Katalysatorgiften erhalten. Als solche wirken hauptsächlich Schwefelverbindungen anorganischen und organischen Ursprungs sowie Kohlenoxyd. Wasserstoffhaltige Gase, die diese unerwünschten Stoffe enthalten, sind vor ihrer Anwendung zu Hydrierzwecken sehr sorgfältig zu reinigen. Unser Bild zeigt einen Teil einer Anlage der Farbenfabriken Bayer, Aktiengesellschaft (Werk Uerdingen), zur Entfernung von Kohlenoxyd aus einem wasserstoffhaltigen Gas durch Auswaschen mit ammoniakalischer Kupfer (I)-carbonat-Lösung.

VORMERKEN!

12. - 14. März 2007 in Düsseldorf

Heinrich Heine

HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT
DÜSSELDORF

InCom 2007

SYMPOSIUM & EXPOSITION

LifeCom 2007

SYMPOSIUM & EXPOSITION

- Einzelsymposien mit eingeladenen Vortragenden über Laserspektroskopie, Massenspektrometrie, Gaschromatographie, HPLC, NMR, Optische Mikroskopie, Bioquality, Mikrofluidik, Elektrochemie, Proteindesign, Funktionelle Genomik/siRNA, Stammzellen, Biochips, Brain-Computer-Interface – diese Reihe z.B. mit Prof. Peter Tass (nominiert: Deutscher Zukunftspreis), Prof. Hermann Haken (Synergetik, Selbstorganisation), Prof. Rolf Eckmiller (künstliche Retina), Prof. Peter Fromherz (Chip-Neuron-Kopplung).
- umfangreiche Industrieausstellung
- mitreißende Experimentalvorträge von Prof. Dr. Viktor Obendrauf und Prof. Dr. Georg Schwedt
- Kabarett mit Vince Ebert; Jugend lehrt; und und und...

**NEWS
ANALYTIK**

ONLINE-STELLENMARKT

Die Stellenbörse für Wissenschaftler und Techniker im Labor.

- 150.000 Seitenabrufe monatlich
- kostenloser wöchentlicher E-Mail-Newsletter mit 2.200 Abonnenten
- kostenlose Veröffentlichung von Stellengesuchen
- kostenlose Veröffentlichung von Stellenangeboten an Universitäten und gemeinnützigen Forschungseinrichtungen
- Unternehmen inserieren Ihre offenen Stellen schon ab **99,- Euro**

Weitere Informationen und zahlreiche aktuelle Ausschreibungen finden Sie online unter <http://www.analytik-news.de>