

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung



- Anwendungen von Siliconen
- Flüchtige Substanzen aus Leder
- Kapillare Tauchmesssonden in der Umweltanalytik



Die erste Ausgabe der CLB erschien im späten Frühjahr 1950 (die Abbildung oben zeigt ihr Titelbild). Schon damals schaute man über den Rand der Chemie hinaus. Der hier und auf der Umschlagseite 3 wiedergegebene Artikel zeigt in der CLB erstmals einen Konflikt zwischen Machbarem und Wünschenswertem auf.

Zur Wasserstoff-Bombe

Wenn man in den letzten Monaten die Schlagzeilen mancher Zeitungen und Zeitschriften betrachtete, so mußte man den Eindruck gewinnen, daß die sog. Wasserstoff-Bombe nicht nur eine ganz besondere Glanz- und Prachtnummer aus der Schreckenskammer sei, sondern auch, daß die Verfasser bestens informiert und darüber hinaus fast alle Spezialisten der modernen Atomwissenschaften mit maßgeblichem Urteil seien. Was stand denn nun wirklich in den Beiträgen? Wir können es in einem Satz sagen:

In USA sollen neuartige auf Atomenergie beruhende wirksamste Bomben, bei denen Wasserstoff eine wichtige Rolle spielt, gebaut werden.

Das ist wenig, und wir sind daher weitgehend auf Vermutungen angewiesen. Ist das Problem aber wirklich so neu, daß wir noch nichts darüber wissen? Betrachten wir einmal genauer den rein sachlichen Inhalt unseres Satzes und überlegen wir uns, was wir damit anfangen können.

Zunächst einmal fallen uns die Worte „Bombe“ und „Atomenergie“ auf; das scheint uns bekannt: „Atombombe“! Aber dann heißt es weiter „neuartige“. Also muß es sich um ein neues Prinzip handeln. Vielleicht liegt die Lösung im Worte „Wasserstoff“? Wasserstoff? Schlagen wir einmal ein Lehrbuch auf: Nun scheint unser Unglück vollständig, denn wir finden, daß es drei Arten Wasserstoff gibt, deren Atomkerne sich gewichtsmäßig wie 1 : 2 : 3 verhalten und die man entsprechend als ^1H , ^2H und ^3H schreibt. Welche Art ist überhaupt gemeint? Läßt sich vielleicht mit den Worten „Energie“ und „wirksam“ etwas anfangen? Die neue Bombe soll ungeheuer wirksam sein, d. h. sie soll große Zerstörungen anrichten können. Dazu braucht man viel Arbeit, viel Energie. Zu sehr „wirksamer“ Zerstörung also auch sehr viel Energie. Woher nun aber diese Energie nehmen? Die „altbekannte“ Atombombenenergie soll es nicht sein — hängt es also doch mit dem Wasserstoff zusammen? Kann man aus Wasserstoff Energie, ja sehr viel Energie gewinnen? Da von Atomenergie gesprochen wurde, wird es sich um Kernreaktionen handeln.

Welche Arten Umsetzungen des Wasserstoff-Atomkernes kennen wir? Wenn wir uns mit diesem Thema etwas näher befassen, so finden wir,

Preisausschreiben

Ausschnitt aus???

Liebe Leser, hier wiederum ein Ausschnitt aus einem Foto dieser CLB. Wenn Sie uns die Seitenzahl des Ursprungsfotos nennen und – anders als in den vergangenen Ausgaben – das neue Layout mit einer der vier folgenden Möglichkeiten kennzeichnen, nehmen Sie an der Verlosung des rechts abgebildeten Cyaniten

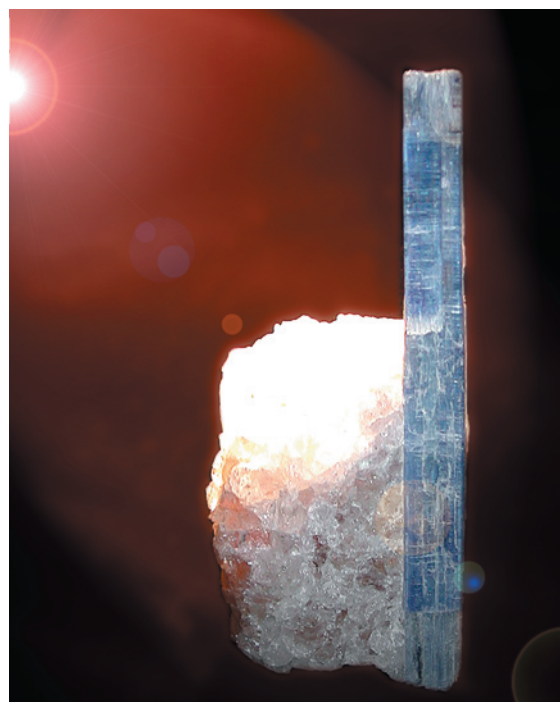


teil (auch: Disthen; Originalgröße etwa 11 cm, Wert ca. 50 Euro).

Das neue Layout ist a) *erfreulich* / b) *egal* / c) *negativ* (Erläuterungen dazu sind möglich).

Bitte senden Sie uns Ihre Antwort bis zum **14. Mai 2002**, per Brief, Fax oder e-Mail in die Redaktion (siehe Impressum). Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.

Die Lösung des Preisausschreibens aus der März-Ausgabe der CLB war: Seite 104. Die Gewinner sind: Dr. Norbert Kolb, Worlée GmbH, Hamburg; Dr. Bernd Eckert, Humana GmbH, Herford. Herzlichen Glückwunsch! Bester Artikel: Silicone – Multitalente aus Sand.



Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,



Am Bildschirm oben zu sehen: Das Grundlayout der CLB ist sieben-spaltig.

wir haben das Layout der CLB geändert, um sie noch lesefreundlicher zu gestalten. So hat man in zahlreichen Versuchen ermittelt, dass viel Text auf einer Seite erdrückend wirkt, Text mit mehr Freiraum eher attraktiv. Die CLB verfügt daher jetzt über ein sieben-spaltiges Grundlayout, wobei je Seite eine Spalte für variable Text-, Bild- und Freiraumgestaltung zur Verfügung steht. Für die längeren Hauptartikel haben wir zur besseren Lesbarkeit die Zeilenlänge vergrößert (drei Grundspalten); bei den kleineren Artikeln und Nachrichten bleiben wir in dem vorgeschlagenen Minimalrahmen von etwas mehr als 30 Zeichen pro Zeile (zwei Grundspalten).

Als Schrift für den Haupttext (neben der serifenlosen „Frutiger“ für Titel, Kästen, Bildunterschriften) dient die Weidemann. Sie wurde für den Bibeldruck entworfen, Forderung: viel Text auf wenig Papier, aber „luftiges“ Satzbild. In den 60er Jahren verfeinerte Prof. Kurt Weidemann die Schrift und entwarf eine ganze Schriftfamilie. Der Grafik-Designer (geboren 1922, 1996 Deutscher Verdienstorden, „Typographie-Papst“, Auftragsarbeiten für Zeiss, Merck, Daimler-Benz, Aerospace), lehrte noch Ende der 90er Jahre am Zentrum für Kunst- und Medientechnologie in Karlsruhe.

Layout erfüllt aber auch Schmuckfunktionen. „Das Auge isst mit“, sagt man, aber „das Gefühl liest mit“ ist auch nachzuvollziehen. Ohne ein Übermaß an Schnörkeln zu bemühen haben wir

neue Designelemente eingefügt. Ich hoffe, die „Garnitur“ stimmt – auch mit den Erinnerungen an das bisherige Layout („Aufsätze“-Logo, „gelbe Seiten“).

Die Rückmeldungen eines Jahres von Ihnen, liebe Leserinnen und Leser, zeigen mir, dass bislang auch das Wichtigste stimmt, der Inhalt. An den Querschnittsinformationen aus Analytik, Biotechnik, Chemie und angrenzenden Wissenschaften soll sich daher nichts ändern. Vielmehr weist die Titelleiste der CLB dies jetzt auch neben dem Logo rechts in Worten aus, wobei jedes einzelne Wort für einen Programmpunkt steht.

Die Vielfalt der sich ergebenden Gesamthematik spiegelt sich allerdings zwangsläufig nicht in jeder Ausgabe wider, sondern wird nur im Verlauf von mehreren monatlichen Ausgaben sichtbar. So vermissen Sie in dieser Ausgabe eventuell die Rubrik „Forschung & Technik“; in der nächsten Ausgabe wird sie wieder zu finden sein. Dafür gibt es jetzt eine Struktur, die schnell kompakte Informationen aus den Firmen gleich zu Anfang vermittelt. Neue Rubriken sollen direkten Nutzen geben, etwa „Förderungen/Preise“. Und ich hoffe auf Ihre Beteiligung bei der Leserseite!

Mit dieser Ausgabe will ich auch beginnen, einen Schatz zu heben: CLB-Geschichte (siehe linke Seite). Es kann wohl helfen, wenn man sieht, wie früher Probleme gelöst worden sind, helfen zu motivieren, wenn man die Anfänge erfolgreicher Entwicklungen vor Augen hat. Die CLB, die schon 1950 im Gründungsjahr monatlich erschien (1950 gab es sieben Ausgaben), kann hier aus einer reichen Quelle eigener, guter, verständlicher Informationen schöpfen (man beachte den damaligen Untertitel: „*Chemie – Die verständliche Zeitschrift für Labor und Betrieb*“).

Ich hoffe, diesen Anspruch jetzt in einem noch anspruchsvolleren Rahmen erfüllen zu können – und das vergleichsweise günstig: 1950 kostete das Jahresabonnement 14 Mark. Das entspräche heute bei typischer Preisverdopplung durch Inflation alle zehn Jahre einem Preis von 230 Euro – für A5-Format und Schwarz-Weiß-Druck...

Viel Spaß mit der neuen CLB wünscht
Ihr

INHALT

Aufsätze

Silicon-Chemie (2)	
Silicone – Multitalente aus Sand: Eigenschaften und Anwendungen	128
Schadstoffanalytik	
Flüchtige Substanzen aus Leder – Methoden, Quellen, Substanzen	136
Umweltanalytik	
Einsatzmöglichkeiten von kapillaren Tauchmesssonden	144

Rubriken

Editorial	121
Impressum	123
F & E im Bild	123
Unternehmen	124
Personalia	126
Förderungen/Preise	127

Umschau

9. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionspektrometrie: Laser in aller Munde – schnelle RFA	149
Neue Labors in Dresden und Berlin eingeweiht, andere gestrichen	
Gebäude ja – BioParc nein	151
Mikroreaktionstechnik im Vormarsch	
ICT baut „famoses“ System	152
Literatur	153
Software	154
Leserseite	155
Neue Produkte	156
Bezugsquellenverzeichnis	159



Titelbild

Fraunhofer-Entwickler präsentieren Baukästen für Modulare Mikroreaktionssysteme (Foto: FhG/ICT; siehe Artikel Seite 152).

CLB-Memory

Im Praktikum der instrumentellen Analytik: Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	M25
Notfallchemie: Erkenntnisse „nach Enschede“	M30
Kohlenstoffverbindungen im Raum (Teil 2): Alicyclische Verbindungen	M31

31. Insektenordnung für neue Insekten eingeräumt

Räuberische „Gladiatoren“ in freier Natur

Zum ersten Mal seit 87 Jahren haben Wissenschaftler Insekten gefunden, die einer neuen Insektenordnung zuzurechnen sind.

Während der Expedition einer internationalen Entomologen-Gruppe aus Deutschland, England, Südafrika, Namibia und den USA zu den Brandberg Mountains in Namibia wurden die vorläufig „Gladiator“ genannten räuberischen Tiere, die einer Mischung aus Stabschrecke und Gottesanbeterin ähneln, in der freien Natur entdeckt.

Zuvor war Oliver Zompro, Expeditionsteilnehmer und Doktorand am Max-Planck-Institut für Limnologie in Plön, auf diese Lebensform in 45 Millionen Jahre altem Bernstein und in noch nicht klassifizierten Sammlungstücken mehrerer europäischer Museen gestoßen. Die neue Insektenordnung wurde in der „Science“-Ausgabe vom

18. April 2002 vorgestellt. Ihre Entdeckung ist für Entomologen wie Piotr Naskrecki, Direktor der „Invertebrate Diversity Initiative“ in der Artenschutz-Organisation „Conservation International“, „als würde man heute ein Mammut oder einen Säbelzahn tiger finden“. Mit der Mantophasmatodea getauften neuen Ordnung erhöht sich die Zahl der weltweit bekannten Insektenordnungen auf 31.

Insekten, (lat. insectum, „eingeschnittenes Tier“) stellen mit über 1,2 Millionen beschriebenen Arten etwa 80 Prozent aller lebenden Tierarten auf der Erde. Jährlich werden immer noch zahlreiche weitere Arten gefunden und beschrieben. Doch eine neue Insektenordnung wurde zuletzt 1915, erstmals seit den Zoraptera im Jahre 1913 und den Grylloblattodea (= Notoptera) im Jahr 1915, entdeckt. *mpg*



Oben: Gladiator Nympe auf dem Brandberg in Namibia; unten: Raptophasma kerneggeri Zompro, 2001 in Baltischem Bernstein, der älteste bekannte Repräsentant der neuen Insektenordnung Mantophasmatodea Gladiator (Fotos: MPG; Thomas Kujawski/ASA-Multimedia).

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

Herausgeber:

Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf · Prof. Dr.

W. Fresenius, Taunusstein · Prof. Dr.

K.-H. Koch, Dortmund · Priv. Doz. Dr.

H.-M. Kuß, Duisburg · Prof. Dr. Georg

Schwedt, Clausthal-Zellerfeld · Prof. Dr.

G. Weichbrodt, Aalen · Prof. Dr. G. Werner,

Leipzig.

Redaktion:

Rolf Kickuth (RK, verantwortlich; e-Mail:

kickuth@clb.de),

Dr. Maren Bulmahn (MB, e-Mail:

bulmahn@clb.de)

Telefon (0 62 23) 97 07 43

Fax (0 62 23) 97 07 41

Ständige Mitarbeiter:

Dr. Mechthild Kässer, Diekholzen; Prof.

Dr. Erika Krakovská, Kosice; Hans Diet-

rich Martin, Köln; Dr. Ognian Serafimov,

Konstanz; Jürgen Wagner, Weinheim;

Hans-G. Winkler, Meyenfeld; Dr. Röbb-

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

Anzeigenberatung:

Lutz Krampitz

Am Schützenhaus 8, 47055 Duisburg

Telefon (02 03) 73 85-1 64

Fax (02 03) 73 85-1 65

e-Mail: anzeigen@clb.de

Abonnementbetreuung:

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: 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 – 6,90

Euro, im Abonnement jährlich 70,50 Euro

zuzüglich Versandkosten; ermäßigter

Preis für Schüler, Studenten und Auszu-

bildende (nur gegen Vorlage der Beschei-

nigung) jährlich 57,00 Euro zuzüglich

Versandkosten, inkl. 7% MWSt. Ausland

auf Anfrage. Bezug durch den Buchhan-

del und den Verlag. Das Abonnement

verlängert sich jeweils um ein weiteres

Jahr, falls nicht 8 Wochen vor Ende des

Bezugsjahres Kündigung erfolgt.

Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder

des VDC sowie des VBTA erhalten CLB

zu Sonderkonditionen.

Anzeigenpreislste:

Nr. 42 vom 1.1.2002. Bei Nichterscheinen

durch Streiks o. Störung durch höhere Ge-

walt besteht kein Anspruch auf Lieferung.

Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

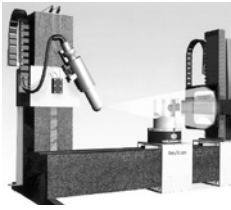
Für die Rückgabe unverlangt eingesandter Buchbesprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

ISSN 0943-6677



NACHRICHTEN & NOTIZEN

DIE CARL ZEISS INDUSTRIELLE MESSTECHNIK geht mit der Hans Wälischmiller GmbH (HWM), Markdorf, eine langfristige Kooperation über Entwicklung,



Anwendung und Vertrieb der industriellen Tomographie ein. Sie dient zur zerstörungsfreien Prüfung etwa in der Kunststoffspritztechnik, Gussteileproduktion, bei Verbundwerkstoffen.

IM TIERMODELL MAUS SUCHT DIE MICE & MORE GMBH & CO KG aus Hamburg nach Protein-Mustern, die eine Früherkennung von Brustkrebs ermöglichen. Die Datenauswertung dafür übernimmt die Phase-it AG, Heidelberg. Ein Verfahren soll aus den Labordaten die Parameter ableiten, die eine differenzierte Diagnose ermöglichen. Ziel sind neue Diagnosekonzepte und Therapien beim Menschen.

SCHERING ALS WICHTIGEN KUNDEN HAT DIE MANTIK BIOINFORMATIK GMBH, BERLIN, gewonnen. Die Software von Mantik beruht auf evolutionären Algorithmen und neuronalen Netzen. Bei Schering soll damit die Durchmusterung von Substanzbibliotheken auf pharmakologisch wirksame Stoffe optimiert werden.

DAS NÜRNBERGER UNTERNEHMEN ELMO VAKUUM TECHNOLOGY GMBH UND THE NASH ENGINEERING COMPANY aus Trumbull/Connecticut werden ihre Geschäftstätigkeiten im Bereich Vakuum- und Verdichtungstechnologie zusammenlegen. der Firmensitz von nash_elmo wird in den USA sein. Das neue Unternehmen mit mehr als 200 Mio. US-Dollar Umsatz will eine Spitzenposition bei Vakuumpumpen erreichen.

SIEMENS AUTOMATION AND DRIVES (A&D) wird für Nahrungs- und Genussmittel die Zuständigkeit in der Siemens-Prozessindustrie erhalten.

Celanese V. bald Ω 3-Fettsäuren

Celanese Ventures hat mit **Einem führenden Fermentationsunternehmen ein Abkommen über die Nutzung von Produktionskapazitäten abgeschlossen und damit die Voraussetzung für den Einstieg in den Markt für Omega-3-Fettsäuren geschaffen. Bei den biotechnisch hergestellten Omega-3 Fettsäuren handelt es sich um Nahrungsmittelzusatzstoffe.**

Mit der wohl wichtigsten Omega-3-Fettsäure, der Docosahexaensäure (DHA), beabsichtigt Celanese Ventures Hersteller von möglicherweise gesundheitsfördernden Nahrungsmitteln und Getränken (functional food) sowie von Nahrungsergänzungsmitteln (v.a. Kapseln) zu beliefern.

DHA ist wichtig für die Entwicklung des Gehirns und des Sehapparats von Säuglingen sowie für die Vorbeugung von mentalen Krankheiten und Herzerkrankungen. Da DHA nur begrenzt vom Körper selbst erzeugt wird, muss es über die Ernährung aufgenommen werden. Experten sind sich nach

Unternehmensangaben einig, dass in vielen Ländern – wie den USA – eine Unterversorgung an DHA herrscht.

PROTOS-Biotech, die Biotechnologie-Einheit der Celanese Ventures, entwickelt Technologien, um mit natürlich vorkommenden, höher entwickelten Mikroorganismen (Protisten bzw. Mikroalgen) Lebensmittelzusatzstoffe und andere hochwertige Moleküle herzustellen. Das Unternehmen stellt die DHA aus Protisten her, die gegenüber den aus Fisch gewonnenen Omega-3-Fettsäuren deutliche Vorteile aufweist: Sie enthalten einen höheren Anteil an DHA, erreichen eine hohe, konstante Qualität, haben einen guten Geschmack und weisen keine Verunreinigungen auf.

Mit der Celanese Ventures fördert die Celanese AG, einer Hoechst-Ausgründung (Umsatz 2001: 5,1 Mrd. Euro) Entwicklungsprojekte, die außerhalb der Kerngeschäfte liegen oder viel F&E Aufwand benötigen. Dazu gehören derzeit auch Brennstoffzellen-Membranen und Katalysatoren.

Fantasie ist wichtiger als Wissen.
Albert Einstein

Design-Preis für Solar-Digitalbürette

Hirschmann Laborgeräte aus Eberstadt ist einer der Empfänger des „iF-Design-Award“. Verliehen wurde diese Auszeichnung für die Neuentwicklung „solarus“, der ersten solarbetriebenen Digitalbürette der Welt. Nicht nur die Harmonie von Funktion, Ergonomie und Design überzeugte die Jury, auch die für die Laborgeräte-Branche neue Solar-Technik fand Anerkennung.



Firmenchefin Kirsten Hirschmann selbst nahm am im März in Hannover an der im Rahmen der CeBIT stattfindenden Preisverleihung teil und versicherte dabei spontan: „Diese Auszeichnung, die unser solarus erfuhrt, ist für alle Mitarbeiter eine große Ehre und wird Ansporn zu weiteren Spitzenleistungen aus Eberstadt sein.“ Der Preis des „iF Industrie Forum Design Hannover“ zählt zu den bedeutendsten Designwettbewerben der Welt und verzeichnet mehr als 1800 Anmeldungen aus 30 Ländern jährlich.

Gerstel unter Top 100 Verantwortung: Top 3

Die Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim/Ruhr, gehört zu den einhundert innovativsten mittelständischen Unternehmen Deutschlands. Das jedenfalls ermittelten die Experten des Innovationswettbewerbs „Best of TOP 100 Germany“ unter der Schirmherrschaft von FhG-Präsident Prof. Hans-Jürgen Warnecke. Laut Warnecke gibt es ca. 30000 Mittelständler mit F&E-Aktivitäten in Deutschland. Gerstel hat über 50 Patente für Probenvorbereitungs- und Trennverfahren, so ein Kaltaufgabesystem für GCs.

Bristol-Myers Squibb (USA), gefolgt von der finnischen Novo-Gruppe und Bayer gehören zu den führenden Pharma-Unternehmen der Welt, wenn es um Verantwortung für Gesellschaft und Umwelt geht. Das jedenfalls behauptet eine Studie des Münchner Oekom-Instituts. Insgesamt sind darin die 22 weltweit größten Arzneimittelhersteller nach 200 ökologischen und sozialen Kriterien bewertet worden. Grundlage sollen Informationen von den Unternehmen wie von unabhängigen Instituten sein.

Kandidat gegen Herzschwäche

Die Medigene AG hat zusammen mit der Evotec OAI neue Wirkstoffkandidaten zur Behandlung von Herzkrankheiten gefunden.

Die identifizierten Substanzen blockieren die Aktivität eines Proteins, das an der Entstehung von Herzkrankheiten beteiligt ist. Bisherige Laborexperimente deuten nach Firmenangaben darauf hin, dass die identifizierten Substanzen die Aktivität des krankheitsassoziierten Proteins hochspezifisch und sehr wirksam unterdrücken.

Medigene hatte das Protein mit Hilfe der eigenen Integrated Target Definition-Technologie (ITD) identifiziert und in weiteren Experimenten dessen Bedeutung für die Entstehung der Herzinsuffizienz nachgewiesen. Die identifizierten Wirkstoffkandidaten entstammen der Substanzbibliothek von Evotec

OAI. Die Firma mit den Hauptstandorten in Hamburg und dem englischen Abingdon (Umsatz 2001: 63,2 Mio. Euro) entstand im Dezember 2000 durch den Zusammenschluss der Evotec Biosystems AG mit der Oxford Asymmetrie International plc. Die Wirkstoffkandidaten wurden in nur einem Jahr identifiziert und resynthetisiert. Alle Rechte an den Substanzen liegen bei Medigene.

Dieses Unternehmen mit Standorten in Martinsried und San Diego erhöhte seinen Umsatz 2001 um 18 Prozent auf 7,49 Mio. Euro. Medigene hat noch hohe F&E-Ausgaben, um die derzeit sieben therapeutischen Produkte in der klinischen Entwicklung fortzuführen. Die Cashburnrate betrug 2001 daher monatlich 2,4 Mio. Euro. Es sind noch 86,8 Mio. Euro flüssiger Mittel vorhanden.

Brenntag übertrifft Ergebnisziele

Die Brenntag AG, Mülheim/Ruhr, konnte im abgelaufenen Geschäftsjahr ein Gewinn-Plus (vor Zinsen und Steuern) von 56 Prozent auf 156 Mio. Euro verbuchen. Insbesondere die erfolgreiche Integration der Ende 2000 akquirierten Holland Chemical International N.V. (HCI; Investitionsvolumen fast 600 Mio. Euro) habe dazu beigetragen, erläuterte der Vorstandsvorsitzende Dr. Klaus Engel. Dadurch sei Brenntag, Tochter der Stinnes AG, in Europa und Lateinamerika Marktführer, in den USA Nummer 3 in der Chemielogistik. Der Umsatz, den Brenntag mit 8300 Mitarbeitern erzielt, liegt bei 4,6 Mrd. Euro.

Akzo stärkt sich im Lackbereich

Akzo Nobel investiert 12 Mio. Euro in seinen Produktionsstandort für Pulverlacke in Cernobbio, Italien. Zudem hat das Unternehmen mit der NOF Corporation, Japan, einen Kaufvertrag über die weltweiten Geschäfte ihrer Tochterunternehmen U.S. Paint und NOF Europe unterzeichnet. Die Unternehmen erzielten 2001 einen Gesamtumsatz von 30 Mio. US-Dollar durch die Produktion von Schiffs- und Flugzeuglacken.



FT-IR – Damit Ihr Budget nicht baden geht

Das IR100 von Thermo Mattson erfüllt die meisten Ansprüche an die IR-Spektroskopie, ist einfach praktisch zu bedienen, passt auf jeden Labortisch und vor allem in jedes Budget.

Dabei braucht das IR100 noch nicht mal einen PC, sondern ist mit der Encompass™ eine sprichwörtliche Kompaktlösung. Die Modelle IR200 und IR300 gibt es mit PC.

Mit den ThermoMattson FT-IR erhalten Sie bewährte Technologie für die Qualitätskontrolle, Routine und Ausbildung.

Thermo Mattson – alles, was Sie für FT-IR brauchen. Zu einem Preis, bei dem Sie sich keine kalten Füße holen.

Thermo Mattson
A Thermo Electron business

Thermo Nicolet GmbH · Werner-Heisenberg-Straße 2 · 63263 Neu-Isenburg
Telefon 0 61 02/36 71-200 · Telefax 0 61 02/36 71-101 · www.thermomattson.de

AKZO NOBEL Am 1. Mai 2003 wird **Cees J.A. van Leede** (59) turnusmäßig als Vorstandsvorsitzender von Akzo Nobel zurücktreten. Als sein Nachfolger wird **Hans Wijers** (51) vorgeschlagen, der gegenwärtig Senior Vice Präsident der Boston Consulting Group ist. Von 1994 bis 1998 war er Wirtschaftsminister der Niederlande. Er soll dem Vorstand bereits zum 1. Oktober dieses Jahres beitreten.



Wijers

BAYER **Klaus Kühn** (50), derzeit Leiter Finanzen, und **Dr. Richard Pott** (48), gegenwärtig Leiter des Geschäftsbereichs Spezialprodukte, werden zum 1. Mai dieses Jahres in den Vorstands des Unternehmens berufen. Pott wird im zukünftigen Holding-Vorstand für Strategie und Personal verantwortlich sein. Kühn wird Finanzvorstand als Nachfolger von **Werner Wenning** (55), der nach dem Ende der diesjährigen Hauptversammlung am 26. April den Vorstandsvorsitz von **Dr. Manfred Schneider** übernehmen wird. Dieser will sich als Aufsichtsratsvorsitzender zur Wahl stellen.



Kühn



Pott

BASF **Helmut Becks** (57), Mitglied des Vorstands der BASF AG mit Dienstsitz in Singapur, scheidet aus gesundheitlichen Gründen mit Beendigung der Hauptversammlung am 30. April aus dem Unternehmen aus und tritt in den Ruhestand. Seine Aufgaben übernimmt zusätzlich **Dr. Jürgen Hambrecht** (56), zu dessen Ressort das Segment Chemikalien sowie die Standorte Antwerpen und Schwarzheide gehören.



Grunwald

BASF COATINGS AG **Jacques Delmoitiez** übernahm am 1. April die Leitung des Geschäftsbereichs autoreparaturlacke der BASF Coatings AG. Er wurde gleichzeitig Leiter der BASF Coatings S.A. im französischen Clermont.

BORCHERS **Dr. Peter Manshausen** (42) hat seit diesem Jahr die Geschäftsführung der Bayer-Tochter Borchers GmbH, Monheim, in-



Manshausen

ne. Borchers ist eine Spezialfirma für Lackadditive.

COGNIS Das Management-Board der Henkel-Ausgründung setzt sich jetzt neu zusammen und besteht nur noch aus drei Mitgliedern. **Dr. Antonio Trius** (46) wird Vorsitzender der Geschäftsführung. **Joachim Söhngen** (54) bleibt im Board Chief Financial Officer. Das dritte Mitglied des Boards ist **Dr. Helmut Heymann** (49). Er ist für Personal, strategische Entwicklung und Kommunikation zuständig.

DEGUSSA In Europas größtem Carbon Black Werk im rheinischen Kalscheuren übernahm am 1. April **Dr. Rainer Vierbaum** (48) die Leitung. Er wird Nachfolger von **Dr. Lutz Hippe** (51), der jetzt die weltweite Verantwortung für die Produktionsstätten des Degussa-Geschäftsbereichs „Füllstoffe & Pigmente“ inne hat.

FZ KARLSRUHE Zum Jahresbeginn hat der Physiker **Prof. Dr. Armin Grunwald** (Jahrgang 1960) die Leitung des Büros für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB) in Berlin übernommen. Er löst **Prof. Dr. Herbert Paschen** ab, der das TAB seit seiner Gründung 1990 geleitet hat. Das TAB wird vom Forschungszentrum Karlsruhe betrieben und arbeitet in strikter Orientierung am Informationsbedarf des Deutschen Bundestages.

HOYER Die internationale Fachspedition Hoyer GmbH, Hamburg, besetzt weitere Führungspositionen neu. Seit Februar ist **Dr. Michael Lukarsch** (33) Mitglied der Geschäftsleitung der Hoyer-Gruppe. Er ist zuständig für Unternehmensentwicklung, Controlling und IT. Seit März gehört **Rolf-Dieter van Alst** (45) als dritter Geschäftsführer zur Führungsspitze, zu der seit Oktober 2001 auch **Stefan Thorsten Müller** (36) gehört.

INFORMAX, INC. **Andrew Whiteley** wird neuer CEO und Präsident des amerikanischen

Bioinformatik-Unternehmens mit Sitz in Bethesda. Er folgt **Alex Titomirov** nach, dem Gründer des Unternehmens. Whiteley war zuvor Vice President Bioinformatics bei Amersham Biosciences, wurde 2000 Vorstandsmitglied bei Informax.

L.O.T.-ORIEL Ende 2001 hat



Kaus

Michael Kaus die Aufgaben des technischen Geschäftsführers der L.O.T.-Oriel GmbH & Co. KG, Darmstadt,

von **Manfred Berger** übernommen. Kaus studierte Physik mit den Schwerpunkten Laserphysik und physikalische Chemie an der Universität Göttingen und am MPI für Strömungsforschung.

MEDIGENE Neuer Finanzvorstand des deutsch-amerikanischen biopharmazeutischen Unternehmens wird ab Mai **Alexander Dexne** (37). Neben dem Volkswirt gehören dem dreiköpfigen Vorstand **Dr. Peter Heinrich** als Vorsitzender sowie **Dr. Johanna Holdack**, Vorstand F&E, an.

PROTAGEN **Dr. Christoph Hüls** hat den den Vorsitz des Vorstandes der 1999 gegründeten Protagen AG, Bochum, und die Funktion des Chief Executive Officers (CEO) übernommen. Dr. Hüls war bisher in unterschiedlichen Funktionen bei Aventis SA und später bei Novartis AG tätig. Zum gleichen Zeitpunkt übernahm **Prof. Helmut E. Meyer**, Gründer der Protagen AG, die Funktion des Chief Scientific Officers (CSO). **Martin Blüggel**, ebenfalls Gründer des Unternehmens, ist seitdem Chief Operating Officer (COO) und Leiter des Bereichs Bioinformatik. Neuer Vorsitzender des Aufsichtsrates ist **Prof. Dr. Axel Kleemann**. Er war bis Mai 2000 Vorstandsmitglied der ASTA Medica AG, Dresden.

Erste Förderungen durch „Bioprofil“ Millionen nach Niedersachsen

Der BioProfil-Verein „Forum Funktionelle Genomanalyse e.V.“ hat seine Förderaktivität aufgenommen: Ein Gutachtergremium mit Fachleuten aus ganz Deutschland und der Vereinsvorstand haben sich zunächst für zwei Vorhaben entschieden, die sie dem BMBF zur Förderung mit insgesamt einer Million Euro aus dem BioProfile-Topf empfehlen. Für neue Projektskizzen ist Abgabeschluss am 15. Juli.

650 000 Euro sollen an das junge Biotech-Unternehmen Mosaiques diagnostics aus Hannover fließen. Mosaiques wird „diagnostische Karten“ entwickeln, mit denen der Verlauf von Krankheiten auf der Ebene der Eiweißstoffe, der Proteine, verfolgt und vorhergesagt werden kann. Dazu baut die Firma eine Technologie auf, mit der sich Proteine aus dem menschlichen Blutserum sehr genau trennen lassen. Durch die Aufnahme der Protein-Daten gesunder Menschen entstehen dann die diagnostischen Karten. Eine spezielle Software soll schließlich den Abgleich dieser Informationssammlung mit den Proteinwerten von Patienten ermöglichen. So will Mosaiques Ei-

weißstoffe identifizieren, die eine Krankheit bereits anzeigen, bevor diese ausgebrochen ist.

Das mit 350 000 Euro geförderte Projekt der Göttinger Firma DeveloGen, das in Kooperation mit der IBA GmbH durchgeführt wird, zielt darauf ab, Substanzen zu entwickeln, mit denen sich die die Funktion von Genen analysieren lässt. Es handelt sich dabei um Substanzen aus der Gruppe der Antisense-Oligonukleotide, mit denen sich gezielt Gene abschalten lassen.

Drei weitere viel versprechende Projekte mit einem möglichen Fördervolumen von knapp 1,5 Mio. Euro übergab man wieder an die Antragsteller zur Überarbeitung. Sie haben aber bei positiver Nachbegutachtung die Chance, noch in diesem Jahr gefördert zu werden.

Für weitere Fördermittel – insgesamt stehen etwa 15 Mio. Euro zur Verfügung – können sich Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus der funktionelle Genomanalyse jetzt bewerben. **Abgabeschluß für Projektskizzen ist der 15. Juli 2002.** Die Vorhaben werden dann bis Ende August begutachtet. Weitere Informationen: <http://bioprofile.gbf.de/>.

AVK-TV Innovationspreis

Auch in diesem Jahr vergibt die Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe – Technische Vereinigung e.V. wieder Innovationspreise in den Kategorien „Beste Anwendung“, „Beste umweltrelevante Lösung“ und „Beste praxisnahe Hochschularbeit“. Zu dem Hochschulpreis gehört ein Geldpreis von 1100 Euro. Einsendeschluss für die Bewerbungsunterlagen ist der **10. Juni 2002**. Die Preise werden auf der 5. Int. AVK-TV-Tagung (17. – 18. September) in Baden-Baden verliehen. Informationen unter: www.avk.tv.de.

Asia-Link der EU

Die Europäische Kommission hat einen Aufruf zur Antragseinreichung im Asia-Link-Programm veröffentlicht. Ziel ist die Förderung der Zusammenarbeit im Bereich der Hochschulbildung zwischen der Europäischen Union und Süd- und Südostasien sowie China. Es gibt folgende Antragsfristen: 24. Mai 2002, 16 Uhr, sowie 24. Oktober 2002, 16 Uhr. Weitere Informationen und antragsrelevanten Unterlagen unter http://europa.eu.int/comm/europeaid/projects/asia-link/index_en.htm (oder: storek@daad.de).

VERTRAUEN IN TECHNIK VON MORGEN



Wir führen
Sie in neue
Dimensionen
der Labor-
technik.



Analytica 2002

Neue Messe München
23. – 26. April 2002

**Halle B1
Stand 143**

Hettich
ZENTRIFUGEN

Andreas Hettich GmbH & Co. KG

Gartenstr. 100
D-78532 Tuttlingen
Tel. (07461) 705-0
Fax (07461) 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com

Silicone – Multitalente aus Sand

Eigenschaften und Anwendungen

Dr. Jürgen Pfeiffer, Wacker-Chemie GmbH, Burghausen
Prof. Dr. Johann Weis, Wacker-Chemie GmbH, München

Die allgemeinen Eigenschaften von Siliconen werden stark von den an den Siliciumatomen gebundenen organischen Substituenten beeinflusst. Durch die Vielzahl der Methoden zur chemischen Modifizierung der „klassischen“ Polysiloxane mit Methyl- und Phenylgruppen steht heute mit den Siliconen eine Substanzklasse mit einer einzigartigen Vielfalt an Eigenschaften zur Verfügung. Diese lassen sich unterteilen in *Allgemeine Eigenschaften*, das heisst solchen, die weitgehend unabhängig von der Einführung funktioneller Gruppen in den organischen Siliciumsubstituenten sind und in *Gegensätzliche Eigenschaften*, die zum Teil den Siliconen inhärent sind oder durch chemische Modifizierung oder Formulierung erreicht werden können.¹

Allgemeine Eigenschaften

- Weitgehende Temperaturunabhängigkeit physikalischer Eigenschaften
- Hohe Stabilität gegen Witterungseinflüsse
- Biologische Indifferenz

Gegensätzliche Eigenschaften

- Hydrophobie/Hydrophilie
- Entschäumend/Schaumstabilisierend
- Adhäsive/Abhäsive Eigenschaften
- Tieftemperatur- und Hochtemperaturbeständigkeit
- Isolierende/leitende Silicone
- Transparenz/Farbigkeit



Die Autoren:

Dr. Jürgen Pfeiffer (links), geboren im Februar 1967, studierte Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. 1997 promovierte er im Arbeitskreis von Prof. K.-H. Dötz. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Prof. U. Schubert (Technische Universität Wien)

trat er im Jahr 2000 als Forschungslaborleiter bei der Wacker-Chemie GmbH ein. Sein Arbeitsschwerpunkt liegt auf dem Gebiet organofunktionelle Silane und Siloxane.

Prof. Dr. Johann Weis, Jahrgang 1944, studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. 1972 promovierte er im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Beck. 1972 Eintritt in die Wacker-Chemie GmbH, Sparte Silicone. Bis Februar 2002 in verschiedenen Funktionen im Geschäftsbereich Silicone tätig, seit 1987 als Mitglied der Geschäftsbereichsleitung Silicone. Im März 2000 Bestellung zum Honorarprofessor für industrielle Anorganische Chemie an die Julius-Maximilians-Universität in Würzburg. Seit März 2002 ist er Leiter des Zentralbereiches Forschung & Entwicklung der Wacker-Chemie GmbH sowie Geschäftsführer des Consortiums für elektrochemische Industrie GmbH.

Dieses zunächst zufällig erscheinende Eigenschaftsspektrum gewinnt an Konsistenz, unternimmt man den Versuch, diese Eigenschaften mit dem Molekulaufbau der Polysiloxane zu verknüpfen. Viele dieser Eigenschaften lassen sich durch gezielte Modifizierung des Substitutionsmusters am Silicium in einem weiten Bereich variieren, womit die Polysiloxane ein hervorragendes Forschungsgebiet für die Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen darstellen.

Temperaturunabhängigkeit physikalischer Eigenschaften

Die geringe Änderung einer Reihe von physikalischen Eigenschaften der Silicone mit steigender Temperatur ist ein einzigartiges Phänomen im Bereich polymerer Materialien. Zum Beispiel ändert sich die Viskosität von Siliconen über einen weiten Temperaturbereich nur unwesentlich, auf jeden Fall deutlich weniger, als dies zum Beispiel für technische Mineralöle der Fall ist (Abbildung 1). Besonders stark ist dieses Phänomen bei reinen Methylpolysiloxanen ausgeprägt; der partielle Ersatz von Methyl- durch zum Beispiel Phenylgruppen oder höhere aliphatische Substituenten verbessert die Temperaturunabhängigkeit nochmals deutlich.

Ein Erklärungsansatz für diese erstaunliche Eigenschaft der Silicone liegt im wendelförmigen Aufbau der Polysiloxan-Moleküle: Während sich bei Temperaturerhöhung der mittlere Molekülabstand erhöht, wirkt eine mit der Temperaturänderung einhergehende Vergrößerung der Ganghöhe der Polysiloxanwendel diesem Effekt entgegen [1]. Ein neuerer Erklärungsansatz geht davon aus, dass Polysiloxane mit steigender Temperatur die helicale Struktur zu Gunsten einer zufälligen Knäuelform verlieren, in welcher die intermolekularen Wechselwirkungen stärker ausgeprägt sind [2]. Dieser Effekt wirkt der mit steigender Temperatur zu erwartenden Viskositäts-Erniedrigung entgegen und erklärt den geringen Temperatur-Viskositäts-Koeffizienten der Polysiloxane. Diese Eigenschaft prädestiniert Siliconöle für Hochtemperaturanwendungen.

¹ Diese Unterteilung ist nicht vor dem Hintergrund chemischer Reaktivitäten zu sehen, sondern wurde hier vorgenommen, um die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Siliconen deutlich zu machen, und auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinzuweisen.

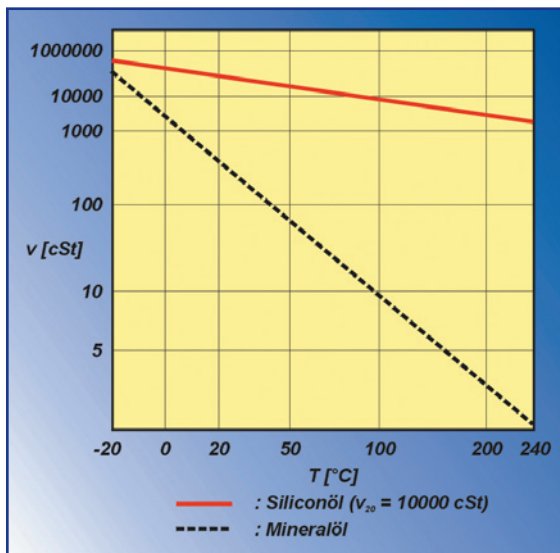


Abbildung 1: Änderung der Viskosität eines Siliconöls mit der Temperatur im Vergleich zu einem Mineralöl.

Ebenfalls vergleichsweise unabhängig von der Temperatur sind die elektrischen Eigenschaften von Siliconen, wobei hier insbesondere Siliconharze von Interesse sind. Betrachtet man den *Verlustfaktor* $\tan \delta$ und die *Dielektrizitätskonstante* ϵ in Abhängigkeit von der Temperatur und vergleicht die beobachteten Werte mit denen klassischer Isolationsmaterialien, so erkennt man die Überlegenheit von Siliconen in diesem Einsatzgebiet: Der Absolutwert des Verlustfaktors von Siliconen ist bei Raumtemperatur mit etwa $2 \cdot 10^{-3}$ wesentlich kleiner als der von organischen Lacken und bleibt bis etwa 200 °C gleich, um dann langsam anzusteigen. Bei organischen Lacken hingegen bleibt der Verlustfaktor maximal bis etwa 100 °C stabil, um dann sehr stark anzusteigen.

Ebenso eindrucksvoll stellt sich die Veränderung der Dielektrizitätskonstante bei steigender Temperatur dar: Während sie im Fall der Silicone mit steigender Temperatur sinkt, ist bei organischen Lacken das Gegenteil der Fall, so daß die Dielektrizitätskonstante von Siliconen oberhalb von 100 °C erheblich kleiner ist. Dieser Umstand ist bei der Verwendung von Siliconen im Hoch- und Mittelspannungsbereich von besonderem Interesse.

Hohe Stabilität gegen Witterungseinflüsse

Silicone zeigen im allgemeinen sehr gute bis hervorragende Resistenz gegen Witterungseinflüsse sowie gegen Ozon und Glimmentladungen. Verständlich wird dieses Verhalten durch das Fehlen jedweder reaktiver Gruppen oder Doppelbindungen in unsubstituierten Siliconen. Unterstützt wird die Witterungsbeständigkeit weiterhin insbesondere durch die hohe Grenzflächenspannung gegen Wasser.

Dagegen ist die Stabilität von Siliconen gegenüber der Einwirkung von Chemikalien deutlich differenzierter ausgeprägt. Dies liegt zum einen in der im Vergleich zur C–C-Bindung erhöhten Reaktivität der Si–C-Bindung begründet. Die Polarität dieser Bindung (positive Teilladung am Silicium) ermöglicht den Angriff von Nucleophilen am Silicium, wie auch von Elektrophilen am Kohlenstoff. Auch ist die Siloxan-Bindung nicht vollkommen inert. So ist die Resistenz gegen heißen Wasserdampf eher schlecht, was in Abbaureaktionen der Siloxan-Einheiten begründet liegt. Dagegen besteht eine recht hohe Stabilität gegen Metallsalz-Lösungen, flüssigen Ammoniak oder auch 3 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung. Häufig ist es auch möglich, durch einen hohen Füllstoffanteil in Siliconelastomeren die Quellung des Netzwerkes durch Chemikalien signifikant zu reduzieren und damit die Funktionsfähigkeit zu steigern.

Biologische Indifferenz

Silicone zeigen – insbesondere mit zunehmendem Vernetzungsgrad beziehungsweise steigender Kettenlänge – eine ausgeprägte biologische Indifferenz. An höheren Polysiloxanen sind in einer Vielzahl von Untersuchungen keine toxischen Wirkungen beobachtet worden. Bei Einbringen in den Körper werden außer typischer unspezifischer Fremdkörper-Reaktionen zumeist keine Auswirkungen beobachtet. Bei oraler Gabe von Siliconprodukten wurden auch bei sehr hohen Dosierungen keine gesundheitsschädigenden Wirkungen beobachtet.

Von besonderer Bedeutung ist die Indifferenz der menschlichen Haut gegen Siliconprodukte: Diese zeigt sich in dem Fehlen einer epidermisverdickenden Wirkung (Akanthosetest), wie sie zum Beispiel bei der Verwendung von Paraffinöl oder Vaseline beobachtet wird. Diese hautfreundlichen Eigenschaften erklären, daß Silicone sehr schnell Verwendung in der Herstellung kosmetischer Produkte wie Cremes, Lippenstiften, Make-Up und ähnlichem gefunden haben. Darüber hinaus macht man sich die gute Hautverträglichkeit in Kombination mit hoher Neigung zur Filmbildung (siehe unten) und Chemikalienresistenz bei Hautcremes für beanspruchte Haut (Arbeiten mit aggressiven Agenzien und ähnlichem) zu Nutze.

Ebenso werden Silicone aufgrund ihrer physiologischen Unbedenklichkeit zur Herstellung von medizinischen Geräteteilen wie Schläuchen in Dialyseggeräten und ähnlichem verwendet. Auch der Einsatz als Material für Kurzzeitimplantate, zum Beispiel als Katheter, ist ohne die bei Gummiartikeln bekanntermaßen auftretenden Gewebereaktionen möglich und gewährleistet darüber hinaus die Möglichkeit einer Heißsterilisation.

Hydrophobe und hydrophile Eigenschaften von Siliconen

Die Hydrophobie ist eine allen dialkylsubstituierten Siliconen innewohnende Eigenschaft. Erklärbar ist sie durch die unpolaren organischen Siliciumsubstituenten, die die Polysiloxankette wie eine wasserabweisende Hülle umschließen. Die ausgeprägte Hydrophobie der Polysiloxane allein zu betrachten genügt aber nicht, um die Vielzahl von Anwendungen von Siliconen als Hydrophobierungsmittel zu erklären. Die Betrachtung zweier weiterer Eigenschaften, nämlich des Spreitungsvermögens und der Fähigkeit zur Ausbildung starker Wechselwirkungen zu einer Vielzahl von Substraten, ist in diesem Zusammenhang unverzichtbar. Das Spreitungsvermögen, insbesondere von Polydimethylsiloxanen, ist sehr stark ausgeprägt. Dies liegt zum einen an einer Veränderung der Molekülstruktur von Polysiloxanen: Während in Abwesenheit von Lösungsmitteln Polysiloxan-Moleküle bevorzugt wendelförmig vorliegen, orientieren sich die Moleküle beim Applizieren auf eine polare Oberfläche in eine langgestreckte Kettenform um, die sogenannte *Spreitungskette* [3]. Dabei bilden sich Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Polysiloxankette und polaren Gruppen der jeweiligen Oberfläche aus, die wesentlich stärker sind, als die nur schwach ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polysiloxanketten (Abbildung 2).

Gleichzeitig werden die organischen Gruppen alle in eine Richtung weg vom Substrat orientiert, so daß eine fest haftende, unpolare Schicht auf der Oberfläche resultiert. Diese ausgeprägte Haftung, zusammen mit der hohen Sauerstoff- und Wasserdampf-Durchlässigkeit machen die Silicone jedem als Hydrophobierungsmittel verwendetem Paraffinöl überlegen.

Abbildung 2: Ausbildung einer Silicon-Spreitungskette auf einer Oberfläche mit polaren Gruppen.

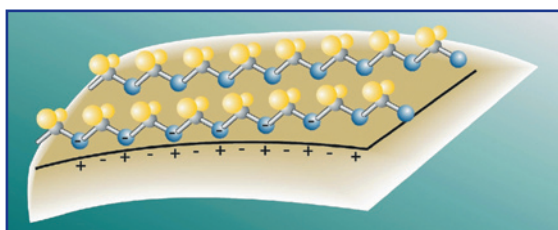


Tabelle 1: Randwinkel-messungen von Wasser auf verschiedenen Medien.

Art der Oberfläche	Randwinkel für Wassertropfen [°]
Glas (entfettet)	0
Polyethylen	94
Paraffin	ca. 105
PTFE	108
PDMS als Film auf Glas nach Einbrennen bei 400 °C	100 - 110

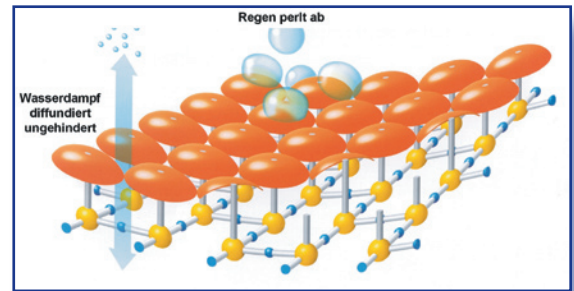


Abbildung 3: Wirkung eines Siliconharzes im Bautenschutz.

Als gutes Maß für den Hydrophobierungseffekt gilt die Randwinkelmessung an Wassertropfen, die auf eine behandelte Oberfläche aufgebracht werden (Tabelle 1).

Diese Daten zeigen deutlich, daß nicht allein das Silicon den Hydrophobierungseffekt bestimmt, sondern daß die Art der Aufbringung sowie die Vorbehandlung der Oberfläche von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit eines Hydrophobierungsmittels ist.

Enorme Bedeutung hat die Eigenschaft der Silicone, silikatische Baustoffoberflächen dauerhaft zu hydrophobieren, im Bereich des Bautenschutzes. Damit gelingt es, Außenflächen von Gebäuden so zu behandeln, daß ein Eindringen von Wasser – dies ist der Hauptgrund für Bauschäden – wirkungsvoll verhindert wird. Gleichzeitig bleibt der Austausch von Wasserdampf von innen nach außen und umgekehrt erhalten, was Voraussetzung für ein angenehmes und gesundes Raumklima ist (Abbildung 3). Aber nicht nur bei der Errichtung von Neubauten und nachträglicher Fassadenausrüstung bestehender Gebäude, sondern auch bei der Restauration und der Erhaltung von historischen Bauten hat man mit diesem Verfahren hervorragende Erfahrungen gemacht.

Auch in der Textilindustrie macht man sich den hydrophobierenden Effekt von Siliconen zu Nutze: So senkt die Behandlung von Baumwolle mit einem Hydrophobierungsmittel auf Siliconbasis die Wasseraufnahme von 85 % auf etwa 15 %, was zu einem *Abperleffekt* führt. Dieser Effekt geht zwar bei mehrmaligem Waschen teilweise verloren, die Wasseraufnahme bleibt jedoch auch nach mehrfachem Waschen deutlich unter dem Wert unbehandelter Baumwolle. Dieser Effekt ist auch auf einer ganzen Reihe von Kunstfasern, wie Polyamid, Polyacrylnitril oder Acetatseide zu beobachten. Neben dem rein hydrophobierenden Effekt zeigen mit Siliconen behandelte Fasern eine Reihe weiterer Eigenschaften, die zwar eher subjektiver Natur sind, jedoch stark zum Erfolg der Silicone in der Textilindustrie beigetragen haben: So sind die mit Siliconen behandelten Fasern sehr glatt und zeichnen sich durch einen angenehmen, geschmeidigen „Griff“ aus. Darüber hinaus kann man eine abweisende Wir-

kung gegen Schmutz aus wässrigem Milieu und eine geringe Haftung gegenüber klebrigen Substanzen beobachten.

Den entgegengesetzten Effekt erreicht man mit Siliconen, die mit Aminogruppen modifiziert sind: Hier verleiht der Siliconanteil der Faser wiederum einen angenehmen, weichen Griff. Gleichzeitig sorgen jedoch die Aminfunktionen dafür, dass die Faser saugfähig und hydrophil bleibt. Die Herausforderung bei dieser speziellen Anwendung liegt in der Haltbarkeit des Effektes, denn die aminmodifizierten Silicone sind aufgrund ihrer Polarität naturgemäß leichter beim Waschen von der Faser zu entfernen.

Entschäumende und schaumstabilisierende Eigenschaften von Siliconen

Silicone sind oberflächenaktive Substanzen, das heißt sie senken die Oberflächenspannung von Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Dabei macht sich die hohe „Spreitungsfähigkeit“ der Silicone bemerkbar, was bedeutet, daß „Oberflächenlösungen“ gebildet werden, also dünne, polymolekulare Oberflächenfilme. Bei geringsten Siliconkonzentrationen ist kein geschlossener Siliconfilm vorhanden. Statt dessen wird die Oberflächenelastizität und damit die Schaumstabilität erhöht, was auf der Fähigkeit beruht, mechanischen oder ähnlich gearteten Energieeintrag aufzunehmen. Wird die Siliconkonzentration erhöht, so bilden sich kondensierte Oberflächenschichten, die die Oberflächenelastizität senken: Die entschäumende Wirkung beginnt die schaumstabilisierende Wirkung aufzuheben. Die Besonderheit der Silicone beruht darin, dass der entschäumende Effekt schon bei sehr niedrigen Konzentrationen (10^{-5} – 10^{-1} %) auftritt, so daß der Siliconanteil im Gesamtsystem minimal ist.

Besonders dramatisch ist der entschäumende Effekt bei Vorhandensein anderer oberflächenaktiver Substanzen, die schaumstabilisierend wirken (Abbildung 4): Durch den hohen Spreitungsdruck der Silicone,

das heißt die hohe Neigung zur Bildung von Oberflächenfilmen, werden vorhandene oberflächenaktive Substanzen von der Oberfläche der Schaumlamelle verdrängt und der Schaum beginnt, beruhend auf der entschäumenden Wirkung der Silicone, in sich zusammenzufallen.

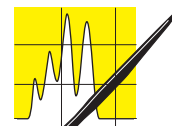
Die wichtigsten Anwendungsgebiete von Siliconentschäumungsmitteln finden sich in der Lackindustrie (Harzverkochung), bei der Papier- und Leimherstellung, zur Entschäumung von Mineralölen oder auch zur Verhinderung des Schäumens von Kesselwasser in Dampfkesseln, um nur eine willkürliche Auswahl zu nennen.

Das Spreitungsvermögen von Siliconen ist in enormem Maße vom Substitutionsmuster abhängig: So verringern längere Alkylketten an den Siliciumatomen den Spreitungsdruck, das Molekül ähnelt mit wachsender Alkyl-Kettenlänge immer mehr einem Paraffin, da die Polysiloxankette durch die Kohlenwasserstoffreste „verdeckt“ wird. Kombiniert man dagegen Polysiloxan-Moleküle mit hydrophilen organischen Substituenten, gelangt man in das Gebiet klassischer Tenside durch Kombination hydrophiler mit hydrophoben Molekülteilen.

Die schaumstabilisierende Wirkung von Siliconen spielt in wässrigen Systemen keine Rolle. Diese Eigenschaft kommt dann zur Geltung, wenn sie in Systemen eingesetzt werden, in denen sie löslich sind, da sie dann die Grenzflächenspannung erniedrigen können und so zum Schaumbildner werden. Das wichtigste Beispiel für eine auf dieser Eigenschaft beruhende Anwendung ist der Einsatz als Schaumstabilisator in Polyurethanschäumen.

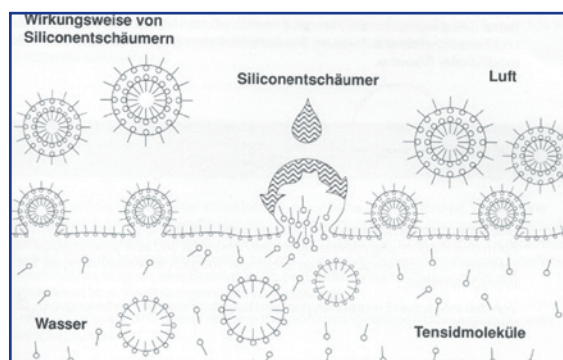
Abhäsive und adhäsive Eigenschaften

Dimethylpolysiloxane zeigen eine ausgesprochen geringe Affinität zu artfremden Medien. Diese Eigenschaft liegt – wie die stark hydrophobierende Eigenschaft – am paraffinähnlichen Charakter der einzelnen Moleküle und der daraus resultierenden, geringen Dispersionskräfte begründet. Genutzt wird diese Eigenschaft in einer Reihe von industriellen Anwendungen, in denen klebrige Substanzen leicht und ohne Schaden zu nehmen von einem Substrat getrennt werden müssen, und dies teilweise, ohne die klebenden Eigenschaften zu verlieren. Sehr früh wurde erkannt, daß sich diese Eigenschaft bei der Herstellung von organischen Gummiartikeln nutzen läßt. Diese sind nach der Vulkanisation im heißen Zustand noch klebrig, was bei der Entfernung aus der Metallform zu Beschädigungen des Gummiartikels auf der einen und zur Verschmutzung der Form auf der anderen Seite führt. Hier weisen Silicone beim Einsatz als Formtrennmittel eine ganze Reihe hervorragender Eigenschaften auf, die auch für die Herstellung von Spritzgußartikeln aus Kunststoff zutreffen: Es erfolgt keine Verschmutzung der Form, der Trenneffekt ist



AUFSÄTZE

Abbildung 4: Entschäumende Wirkung von Siliconen.



Trennmittel	Wirkung	Formkorrosion	„Finish“	Oberflächen-Nachwirkungen
a) wäbr. Emulsion von Silicon niedriger Viskosität (100-1000 cSt)	2 – 3 ^[a]	1 ^[a]	1 ^[a]	Schwierigkeiten bei Verklebung und Lackierung
b) wäbr. Lösung organischer Trennmittel	1	4 – 5	3	Durch Korrosion oft unwirtschaftlich
a) + b)	1 – 2	2 – 3	1 – 2	Sehr guter Kompromiß
c) Lösung von hochviskosen Siliconen in organischen Medien	1 – 2	1	1	Sehr gut bei kalten Formen
^[a] Subjektive Einschätzung, mögliche Werte 1 – 5.				

Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener Abformmittel.

lange anhaltend, durch die hohe thermische Stabilität erfolgt keine Formenkorrosion durch Abbauprodukte und die für die Abformung notwendige Kraft ist gering.

Zu beachten ist dagegen, dass der auf den Gummi- oder Kunststoffartikeln verbleibende Siliconfilm eine Nachbehandlung der Oberfläche (Lackieren, Bedrucken) deutlich erschwert, ein Effekt, der sich durch Einsatz besonders modifizierter Silicone jedoch deutlich verringern läßt, ohne die Trenneigenschaften zu beeinträchtigen [4]. Einen Vergleich der Eigenschaften verschiedener Abformmittel gibt Tabelle 2.

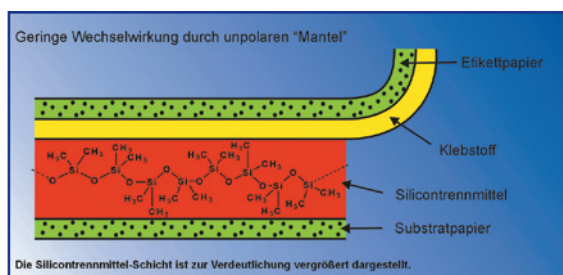
Auch in der Papierindustrie macht man sich die abhäsive Wirkung von Siliconen in weiten Bereichen zu Nutze: Klebefolien, die ohne Verlust der Klebeeigenschaften leicht von einem Trägerpapier abzulösen sind, wurden in der vertrauten Form erst durch die Einführung von Silicon-Trennmitteln möglich. Dabei ist der Einsatz von H-Polymethylsiloxanen und/oder funktionellen Polydimethylsiloxanen möglich [6]. Dazu wird das Siliconbeschichtungsmittel in einem dünnen Film auf das Substrat aufgebracht (0,5 bis 2 g pro m² Papier) und vernetzt. In einem anschließenden Prozessschritt wird der siliconisierte Träger mit einer kleberhaltigen Deckfolie laminiert, die sich im Anwendungsfall wieder leicht und problemlos ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Klebeeigenschaften wieder abziehen läßt (Abbildung 5).

In krassem Gegensatz zu den abhäsiven Eigenschaften von reinen Polydimethylsiloxanen stehen

Silicone, deren Enden oder Ketten mit polaren oder hydrolysierbaren Gruppen versehen sind. So werden durch Hydroxy-Gruppen, die entweder im Polysiloxan selbst vorhanden sind, oder die durch Hydrolyse aus zum Beispiel Alkoxy-Gruppen entstehen, mit polaren Oberflächen, wie Metallen oder mineralischen Baustoffen, entweder polare Wechselwirkungen oder auch chemische Bindungen ausgebildet. Dies führt zu einer starken Haftung zwischen Silicon und Substrat. Dabei sind sowohl hydrophobe als auch oleophobe Eigenschaften von Siliconen dieser Anwendung nicht abträglich, im Gegenteil: Diese Charakteristika ermöglichen, dass zum Beispiel bei der Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen Silicon und Substrat freiwerdende Substanzen, wie Alkohole, „ausdampfen“ können, und damit die Haftung verstärkt wird. Diese Eigenschaften macht man sich zu Nutze zum Beispiel bei Fugendichtmassen, elastischen Hochleistungs-Klebstoffen oder auch – in neuerer Zeit – beim Bau leicht wirkender, aber dennoch sehr widerstandsfähiger Glaskonstruktionen („structural glazing“) in der modernen Architektur (Abbildung 6).

Abbildung 6: Durch spezielle Silicondichtstoffe verbundene Glaselemente zum Aufbau leicht wirkender Strukturen.

Abbildung 5: Wirkung von Silicentrennmitteln als „paper release agent“ (die Siliconschichtdicke ist stark vergrößert dargestellt, um die Molekulanordnung zu verdeutlichen).



Tieftemperaturelastizität und Hochtemperaturbeständigkeit

Polysiloxane sind unzweifelhaft die am stärksten thermisch belastbaren bekannten Elastomere. Gleichzeitig zeigt jedoch diese Verbindungsklasse eine ausgesprochene Tieftemperaturelastizität. Zusammen mit der schon erwähnten weitgehenden Temperaturunabhängigkeit einer ganzen Reihe von physikalischen Eigenschaften macht dies Silicone zu prädestinierten Materialien für Anwendungen, die einen Einsatz in einem weiten oder extremen Temperaturbereich erfordern.

Um die erstaunlichen thermischen Eigenschaften der Polysiloxane verstehen zu können, ist es sinnvoll, einen genaueren Blick auf die Eigenschaften der Polysiloxanketten und insbesondere auf die Eigenschaften der Si–O–Si- bzw. O–Si–O-Bindungen zu werfen. Die Bindung zwischen Silicium- und Sauerstoffatomen in Polysiloxanen ist mit etwa 1.64 Å relativ lang (im Vergleich: Eine C–C-Einfachbindung ist etwa 1.4 Å lang) [6], jedoch gleichzeitig recht stark polar: Die Elektronegativitäten nach Pauling (für O: 3.5, für Si: 1.8) weisen auf einen stark ionischen Charakter der Si–O-Bindung hin [7]. Gleichzeitig ist die Si–O-Bindung jedoch deutlich kürzer als die Summe der Atomradien der beteiligten Elemente. Diese Beobachtung wird durch eine partielle Doppelbindung erklärt, die aus der teilweisen Überlappung der energetisch niedrig liegenden 3d-Orbitale des Siliciums mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs resultiert. Durch die relativ großen Atomunterschiede wird so eine Rückbindung vom Sauerstoff zum Silicium unter Bildung einer $d\pi-p\pi$ -Bindung gebildet [8]. Der Winkel am Sauerstoff in der Si–O–Si-Einheit variiert über einen erstaunlich weiten Bereich von 104° bis fast 180° und ist zudem sehr flexibel. Dagegen bewegt sich der O–Si–O-Winkel in einem engeren Bereich von 102–112° [9].

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich einige Konsequenzen, welche die Tieftemperaturelastizität sowie die geringe Temperaturabhängigkeit einiger Eigenschaften von Siliconen, wie der Viskosität, sehr gut zu erklären vermögen:

- 1) Die Länge der Si–O-Bindung ermöglicht eine große Entfernung der Substituenten am Silicium voneinander, wodurch sterische Abstoßungskräfte bei Änderung der Konformation der Polysiloxankette nur eine geringe Rolle spielen.
- 2) Die Flexibilität des Winkels der Si–O–Si-Gruppe begünstigt ebenfalls eine leichte Konformationsänderung und auch die Rotation um die Si–O-Bindung besitzt nur eine geringe energetische Barriere.
- 3) Im kristallinen Zustand und in Reinsubstanz nehmen Polysiloxane bevorzugt eine helicale Konformation ein [10], was zu geringen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen und einer effektiven Abschirmung des polaren

Polymer	T_g [°C]
Poly(diphenyl)siloxan	40
Polyacetaldehyd	-10
Polybutadien (<i>trans</i> -1,4)	-58
Naturkautschuk	-72
Poly(methyl- <i>n</i> -octyl)siloxan	-92
Polybutadien (<i>cis</i> -1,4)	-102
Poly(dimethyl)siloxan	-123
Poly(diethyl)siloxan	-139

Tabelle 3: Vergleich der Glasübergangstemperaturen verschiedener Polymere.

Polymer-Rückgrates führt, während Messungen in verdünnten Lösungen auf fast frei rotierende Ketten hinweisen [11].

Diese Eigenschaften manifestieren sich in der für die Tieftemperaturelastizität wichtigsten Eigenschaft der Polysiloxane, nämlich der äußerst niedrigen Glasübergangstemperaturen T_g . In Tabelle 3 sind einige Werte von verschiedenen Polysiloxanen denen einiger organischer Polymere gegenübergestellt.

In der Wärmebeständigkeit der Silicone wiederum, welche diejenige von Polymeren auf rein organischer Basis zum Teil bei weitem übertrifft, manifestiert sich der „silikatische“ Charakter dieser Verbindungsklasse. Zwar klafft immer noch eine Lücke von einigen hundert Grad Celsius zwischen der thermischen Stabilität von Siliconen und silicatischen Werkstoffen wie Glas oder Email, die wohl auch nicht geschlossen werden kann. Bedenkt man jedoch, dass geeignete Silicone jahrelang ohne Veränderung auf 180–200 °C erhitzt werden können und kurzzeitig thermische Belastungen bis 400 °C vertragen, wird dieser Vergleich verständlich. Wiederum ist auch die thermische Stabilität der Polysiloxane auf die speziellen Eigenschaften der Si–O-Bausteine zurückzuführen, nur ist es in diesem Fall vor allem der synergistische Effekt von ionischem Bindungsanteil und partiellem Doppelbindungscharakter, der diese Stabilität erklärt. Daraus resultiert eine Si–O-Dissoziationsenergie von 108 kcal mol⁻¹, wogegen die C–C-Bindung mit 82.6 kcal mol⁻¹ und die C–O-Bindung mit 85.2 kcal mol⁻¹ eine deutlich geringe Stabilität aufweisen [12]. Die rein auf diesen Daten zu erwartende thermische Belastbarkeit wird allerdings durch die Kettenflexibilität der Polysiloxane etwas verringert, da dadurch Umlagerungs-Reaktionen, die durch den polaren Charakter der Siloxan-Bindung relativ leicht erfolgen können, sterisch erleichtert werden.

Der Abbau von Polysiloxanketten erfolgt in Ab- beziehungsweise Anwesenheit von Sauerstoff verschieden: Unter inerten Bedingungen erfolgt die Zersetzung unter Bildung flüchtiger, niedermolekularer Cyclen, welche die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen, wie das ursprüngliche



AUFsätze

Polymer (zum Beispiel $[(CH_3)_2SiO]_n$ im Fall von Polydimethylsiloxan) [13]. Die Triebfeder für diese Reaktion scheint die hohe thermodynamische Stabilität der cyclischen Oligosiloxane zu sein.

In Anwesenheit von Sauerstoff wiederum werden die Polysiloxane vor allem durch Oxidationsreaktionen in den organischen Substituenten abgebaut. Dabei werden in einem ersten Schritt Hydroperoxide gebildet, die unter Abspaltung von Formaldehyd zerfallen, welches nachfolgend zu CO , CO_2 , H_2 , H_2O und Ameisensäure (im Fall von Methylsubstituenten) reagiert [14]. Das Polysiloxan-Rückgrat bleibt in Form von Siliciumdioxid zurück.

Isolierende und elektrisch leitende Silicone

Die elektrischen Eigenschaften von Polysiloxanen, wie ihr spezifischer Widerstand und ihre Durchschlagfestigkeit, liegen in Bereichen, die auch von anderen Polymeren erreicht werden. Die spezielle Kombination von weiteren Eigenschaften, wie der Wärme-, Feuchtigkeits- oder Ozonbeständigkeit oder auch der Tieftemperaturelastizität, haben dazu geführt, daß durch Silicone ganz entscheidende Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit von elektrischen Geräten realisiert werden konnten. So werden Silicone aufgrund ihrer thermischen Belastbarkeit als Isolationsmaterialien in Transformatoren und Motoren hoher Leistungsdichte in Form von Isolierlacken eingesetzt, wodurch die Leistung dieser Geräte bei gleichem Gewicht deutlich erhöht werden konnte. Auch die Sicherheit bei Lastspitzen, wie sie im Maschinenbau oder auch in Antrieben von Förderanlagen oder auch Baggern auftreten können [15], kann deutlich erhöht werden, wofür neben der thermischen Stabilität auch die hohe Wärmeleitfähigkeit spezieller Siliconformulierungen verantwortlich ist. Dadurch bedingt sind Kabel auch bei einer elektrischen Überlastung von bis zu 100 % noch voll funktionstüchtig. Ebenfalls prädestiniert sind Silicone als Isolationsmaterialien für elektrische Leiter, die bei tiefen Temperaturen noch flexibel sein müssen. Ein weiterer positiver Aspekt ergibt sich aus dem Chemismus der Silicone: Bei einem Brand erfolgt durch oxidativen Abbau der Silicone die Bildung einer Silikat-Schicht um den elektrischen Leiter, der insbesondere bei Einsatz von Glasseide-Silicon-Kompositen mechanisch noch recht stabil ist. Damit bleibt die Einsatzfähigkeit auch bei einem Brand noch einige Zeit bestehen, ohne daß es zu Kurzschlüssen kommt. Schließlich spielt auch die Hydrophobie von Siliconen bei dem Einsatz als Isolatormaterial eine entscheidende Rolle: Durch die wasserabweisenden Eigenschaften der meisten Silicone wird die Gefahr der Kriechstrombildung, zum Beispiel bei Hochspannungsisolatoren, deutlich verringert.

Auf der anderen Seite besteht auch die Möglichkeit, „elektrisch leitende“ Siliconkautschuke zu erhalten, indem man zum Beispiel in ausreichender Menge Graphit in die Formulierung einbringt. Der



Abbildung 7:
Pigmentierte
Siliconschläuche.

spezifische Durchgangswiderstand kann hierbei von 2 bis $10^6 \Omega/cm$ variiert werden. Typische Anwendungsbeispiele sind Kontaktmatten für Tastaturen elektronischer Geräte, Deflektoren für Kabelendverschlüsse sowie Walzen für Kopiergeräte.

Transparente und farbige Silicone

Silicone sind im allgemeinen farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe. Der Brechungsindex, der bei Verwendung in Kombination mit anderen transparenten Materialien (zum Beispiel Polymethylmethacrylat) von entscheidender Bedeutung ist, läßt sich durch den Ersatz von Methyl- beispielsweise durch Phenylgruppen am Silicium variieren. Diese Methode wird auch als einfache Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Siliconen aus verschiedenen Monomeren verwendet [16].

Durch das Einbringen von Pigmenten wiederum lassen sich Silicone heute in nahezu beliebiger Farbe herstellen (Abbildung 7). Dabei sorgt der Einbau von funktionellen Gruppen in die entsprechenden Silicone zu Wechselwirkungen zwischen Pigment und Silicon, was die Verarbeitbarkeit und Qualität der erhaltenen Silicone deutlich erhöht. Neben ästhetischen Aspekten ist die Einführung von Pigmenten vornehmlich von funktionellen Aspekten geprägt: So werden Korrosionsschutzlacke auf Siliconbasis durch Einarbeitung von Chromaten oder auch Mennige erhalten. Allerdings ist zu bedenken, daß dadurch in den meisten Fällen die Thermostabilität der Silicone abnimmt. Ausnahmen stellen hier Aluminiumbronze und Zinkstaub dar [17].

Neben den bisher dargestellten Eigenschaften weisen Silicone eine Reihe weiterer teils einzigartiger Eigenschaften auf, die teilweise völlig neue Anwendungen ermöglicht haben.

Raumtemperaturvernetzende Siliconkautschuke zeichnen sich durch eine ausnehmend hohe Abformgenauigkeit aus. In Kombination mit ihren abhässigen Eigenschaften macht dies Silicone zu hervorragenden Materialien für die Herstellung von Negativformen. Silicone lassen sich in nahezu beliebiger Konsistenz (gieß-, streich- oder knetfähig) bereitstellen und die Aushärtungszeit läßt sich zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden einstellen. Der minimale Dimensionsschwund und die biologische Indifferenz machen deshalb RTV-Siliconkautschuke zum bevorzugten Material für Zahnabdruckmassen. Darüber hinaus bedient

man sich auch in Bereichen wie Kunstgewerbe und Kunstgeschichte der RTV-Kautschuke als originalgetreue Abformmassen.

Einem weiteren Anwendungsbereich liegt die hohe Kompressibilität von Siliconen zu Grunde: Polysiloxane sind hervorragende Materialien für Dämpfungsöle und -gele und kommen in Stoßdämpfern zum Beispiel im Automobilbau oder auch in Gelpolstern zum Beispiel in Sportschuhen zum Einsatz. Die hohe Flexibilität der Silicone ermöglicht zudem eine sehr große Energiedissipation. Die enorme Leistungsfähigkeit läßt sich leicht ersehen, wenn man bedenkt, dass ein rohes Hühnerei, läßt man es aus zwei Metern Höhe in ein Dämpfungsgel aus Silicon fallen, diesen Sturz unbeschadet übersteht.

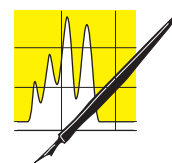
Wohin geht die Reise?

Ein Ende der rasanten Entwicklung der Silicon-Chemie in den letzten Jahrzehnten ist nicht abzusehen. Dabei geht es nicht nur um die Optimierung bestehender Herstellprozesse: Fast täglich erscheinen Veröffentlichungen und Patente über neue Strukturen und Anwendungen und auch der Verbleib von Siliconen in unserer Umwelt erweckt zunehmend Interesse.

Neue Strukturen ergeben sich vor allem durch den Aufbau von Siliconen definierter, oft hochverzweigter Struktur, den sogenannten Dendrimeren [18] oder auch durch Kombination von definierten organischen Polymerblöcken mit Polysiloxanblöcken, was zu anorganisch-organischen Hybrid-Systemen führt [19]. Die potentiellen Anwendungsgebiete solcher neuer Strukturen sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht in ihrer Komplexität zu überblicken, jedoch ergeben sich erste Trends zum Beispiel bei der Herstellung von Klebstoffen oder Spezialtensiden.

Beispiele für immer wichtiger werdende Anwendungsgebiete sind außerdem der Einsatz von Siliconen zur FlammSchutzrüstung [20], die Entwicklung von Hochleistungs-Elastomeren und Beschichtungen sowie von Spezialschäumen, um nur einige zu nennen.

Umweltaspekte werden auch in der Chemie der Silicone immer wichtiger. Zwar ist heute bekannt, daß Silicone im Boden langsam zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut werden, die verdampfen und in der Atmosphäre durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen zu Kohlendioxid, Wasser und Siliciumdioxid abgebaut werden [21], jedoch bezieht sich dieses Wissen fast ausschließlich auf Polydimethylsiloxane als weitaus wichtigste Vertreter dieser Stoffklasse. Jedoch bleiben auch in diesem Bereich noch Fragen zu klären, um den ungefährdeten Einsatz von Siliconen unter Umweltaspekten auch langfristig abzusichern.



AUFSÄTZE

Literatur:

- 1 H.W. Fox, P.W. Taylor, W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.* 1947, 39, 1401.
- 2 a) P.R. Dvornic, J.D. Jovanovic, M.N. Govedarica, *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 49, 1497; b) A.J. Barry, *Appl. Phys.* 1946, 17, 1020.
- 3 H. Steinbach, C. Sucker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1963, 67, 407.
- 4 a) G.J. Kookootsedes, J.L. Speier, BP 625,526, 1961; b) Union Carbide, DAS 1,141,085 (A.S. Pater), 1958.
- 5 a) Dow Corning Corp., DAS 1,057,442, 1955 (J. W. Keil); b) Dow Corning Corp., US 3,050,411, 1959 (J. W. Keil); c) General Electric, US 2,985,545, 1958 (H. J. Leavitt).
- 6 M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich, Y.A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York, 1978.
- 7 Abhängig von der Datenbasis wurden Werte von 37-51 % ionischen Charakters gefunden: a) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960; b) N.B. Hannay, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 68, 171.
- 8 F.G.A. Stone, D. Seyferth, *J. Inorg. Chem.* 1955, 1, 112.
- 9 a) A.J. Barry, H.N. Beck, in *Inorganic Polymers* (Hrsg. F.G.A. Stone, W.A.G. Graham), Academic Press, New York, 1962, 267ff.; b) S. Grigoras, T.H. Lane, in *Silicon-Based Polymer Science* (Hrsg. J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon), American Chemical Society, Washington DC, 1990, 125ff.
- 10 G. Damaschun, *Kolloid-Z.* 1962, 180, 65.
- 11 Siehe z.B. a) A. Haug, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* 1962, 53, 91; b) J.E. Mark, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 138.
- 12 P.R. Dvornik, R.W. Lenz, *High Temperature Siloxane Elastomers*, Hüthig und Wepf, Basel, 1990.
- 13 a) C.W. Lewis, *J. Polym. Sci.* 1959, 37 425; b) C.E. Carraher, Jr. *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.* 1982, A17, 1293.
- 14 K.A. Andrianov, *Metalorganic Polymers*, Interscience, New York, 1965, 50ff.
- 15 F. Ruttkowski, *AEG-Mitt.* 1958, 48, 363.
- 16 a) R.O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 954; b) E.L. Warrick, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 2455.
- 17 A.E. Durkin, A.H. Horner, *Met. Methods* 1953, 38, 114.
- 18 L.J. Mathias, T.W. Carothers, *Adv. Dendritic Macromol.* 1995, 2, 101.
- 19 Dow Corning Corp., US 5708115, 1998 (D. Graiver, A.Q. Khieu, B. Nguyen).
- 20 J. Lipowitz, M.J. Ziemelis, *J. of Fire and Flammability* 1976, 7, 504.
- 21 S. Xu, R.G. Lehmann, J.R. Miller, G. Chandra, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1199.

Flüchtige Substanzen aus Leder – Methoden, Quellen, Substanzen

Dr. Heiko Schulz, FILK, Freiberg

Die Forderungen nach Materialien, die während der Verwendung im Innenraum möglichst wenig flüchtige Substanzen abgeben, werden nach wie vor immer stärker. Betroffen davon sind unter anderem die Hersteller von Leder für die Automobil- und die Möbelindustrie.

Die Einrichtung des Wohninnenraums erfolgt in aller Regel individuell. Durch die Auswahl der Materialien und Einrichtungsgegenstände besteht prinzipiell die Möglichkeit, auf die Luftqualität selbst Einfluss nehmen zu können. Der Kunde kann beispielsweise beim Kauf einer mit Leder bezogenen Polstergarnitur darauf achten, dass das Produkt ein Gütesiegel trägt, welches auch eine Prüfung auf flüchtige Substanzen beinhaltet. Das erfordert allerdings vom Kunden im Vorfeld des Kaufs einen hohen Aufwand, um sich notwendige Informationen zu beschaffen. Im Gegensatz zum Wohninnenraum kauft der Kunde im Falle des Autos einen fertig eingerichteten Innenraum. Probleme mit der Luftqualität werden deshalb ausschließlich mit dem Automobilhersteller in Verbindung gebracht und weniger mit dessen Zulieferern. Die Automobilindustrie arbeitet deshalb seit Jahren an der Verbesserung der Luftqualität in der Fahrgastzelle. Ziele dieser Arbeiten sind unter anderem [1]

- die Reduzierung des Neuwagengeruchs, der in früheren Jahren als durchaus positiv und wünschenswert empfunden wurde,
- die Minimierung von Schadstoffen in der Innenraumluft, auch solcher, die den Geruch nicht beeinflussen,
- die Senkung der Anzahl von Kundenreklamationen,
- das Vermeiden imageschädigender Berichte in der Presse.

Eine Ausnahme stellt in diesem Zusammenhang das Leder dar. Es wird zwar einerseits Leder mit geringen Emissionswerten von der Automobilindustrie

gefordert, andererseits soll der typische Ledergeruch in einem Fahrzeug mit Lederausstattung auch wahrnehmbar sein. Die Idealvorstellung geht dabei von einem nahezu geruchsneutralen Neuwagen aus, in dem dann der Ledergeruch dezent und ohne störenden Einfluss wahrgenommen werden kann.

Quellen für flüchtige Substanzen im Innenraum lassen sich prinzipiell in drei große Gruppen einteilen:

- Innenraumausstattung,
- Außenluft,
- individuelle Nutzung.

Ein nicht zu unterschätzender Faktor, der die Qualität der Innenraumluft bestimmt, ist die Außenluft. Je stärker der Luftwechsel desto größer ist der Einfluss der Außenluft. Bei Wohnräumen mit sehr dichten Fenstern und Türen sind Luftwechselraten von kleiner $0,5 \text{ h}^{-1}$ keine Seltenheit. In abgestellten Fahrzeugen sind die Luftwechselraten vergleichbar mit der Situation im Wohninnenraum [2, 3]. Ist das Fahrzeug dagegen in Betrieb werden in Abhängigkeit von der Lüfterdrehzahl und dem Mischungsverhältnis von Umluft und Zuluft sowie der Fahrgeschwindigkeit Luftwechselraten erreicht, die um ein Vielfaches höher sind als im normalen Wohninnenraum [2]. Das führt dazu, dass bereits nach sehr kurzer Fahrzeit die Luftqualität im Fahrzeuginnenraum nahezu ausschließlich durch die Außenluft bestimmt wird. Das bedeutet wiederum, dass die Anstrengungen zur Reduzierung der flüchtigen Verbindungen im Fahrzeug vor allem im Zeitraum vom Öffnen der Tür über das Einsteigen bis hin zu den ersten Fahrminuten wirksam werden.

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Beeinflussung der Innenraumluftqualität durch die individuelle Nutzung [4]. Dazu zählen nicht nur die durch den Menschen selbst verursachten Emissionen durch Exhalation, Schweiß und Darmgase sondern auch solche Emissionen die unter anderem durch Essen, Trinken, Kosmetika sowie durch Rauchen und die Verwendung sogenannter „Luftverbesserer“ hervorgerufen werden. Besonders die beiden letztgenannten Faktoren können die Luftqualität erheblich beeinträchtigen.

Sowohl die Außenluft als auch die individuelle Nutzung können Einfluss auf die flüchtigen Substanzen im Leder haben. Leder ist ein Werkstoff mit einer großen inneren Oberfläche und kann deshalb sehr gut als sogenannte Senke wirken. Das bedeutet, dass Substanzen aus der Umgebungsluft aufgenommen und anschließend nur langsam wieder abgegeben werden können. Als besonders negativer Einfluss ist in diesem Zusammenhang das Rauchen zu erwähnen.



Der Autor:

Dr. Haiko Schulz promovierte 1993 in analytischer Chemie an der TU Dresden, arbeitete anschließend am Institut für Dopinganalytik und Sportbiochemie in Kreischa b. Dresden und absolvierte ein Postgradualstudium Toxikologie und Umweltschutz. Seit 1995 beschäftigte er sich am FILK (Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen) in Freiberg/Sachsen mit den Schwerpunkten „Emissionen aus Innenraummaterialien“ und „chemische Lederanalytik“ und war verantwortlich für die chemische Analytik im FILK. Seit 2001 ist er Leiter des Fachbereichs Materialcharakterisierung (FMC) und Leiter des akkreditierten Prüflaboratoriums.

Emissionen aus Innenraummaterialien

Als Emissionen aus Innenraummaterialien werden in der Regel flüchtige organische Verbindungen bezeichnet, die bei der Verwendung der Materialien im Innenraum freigesetzt werden bzw. werden können. Die flüchtigen Verbindungen lassen sich unter anderem nach ihrer Wirkung (Fogging, Geruch, Toxikologie) oder nach ihrer Flüchtigkeit einteilen:

- VVOC : very volatile organic compounds
Siedepunkt von 0 bis 50-100°C
- VOC: volatile organic compounds
Siedepunkt 50-100 bis 250-280°C
- SVOC: semivolatile organic compounds
Siedepunkt 250-280 bis 380-500°C
- POM: particulate organic matter
Siedepunkt > 380°C

In der Praxis sind die Grenzen fließend und werden letztlich über die verwendeten Methoden definiert. So werden zum Beispiel bei der statischen Headspace teilweise andere VOC's erfasst als bei der dynamische Headspace. Weiterhin muss bemerkt werden, dass zum Beispiel H₂S und SO₂ als anorganische Verbindungen formal nicht zu den VOC's gerechnet werden, obwohl beide Verbindungen den Geruch von Leder erheblich beeinträchtigen können.

Methoden zur Untersuchung flüchtiger Verbindungen aus Materialien für den Innenraum

Die Palette der Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von Emissionen aus Materialien, die für den Einsatz im Innenraum bestimmt sind, ist sehr vielfältig [5] (siehe Tabelle). Die kursiv gedruckten Methoden werden derzeit routinemässig für die Untersuchung vom Automobil- und Möbelleder eingesetzt. Durch deren Anwendung sollen vor allem folgende Fragen beantwortet werden:

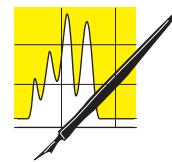
- Welche und wieviel Emissionen sind bei der Verwendung eines Materials im Innenraum zu erwarten?
- Wie lässt sich die Qualität von Innenraummaterialien bezüglich ihrer Emissionen schnell und zuverlässig kontrollieren?

Aussagen über die toxikologische Relevanz der Ergebnisse können die Methoden nicht liefern. Diese Art der Interpretation ist Aufgabe der engen Zusammenarbeit von Toxikologen, Medizinern und Analytikern.

Die Emissionen flüchtiger Substanzen aus Innenraummaterialien sind sehr komplexe Vorgänge, die durch viele Faktoren beeinflusst werden (siehe [6-12]). Dazu zählen unter anderem: das Material selbst (Aufbau des Materials, Dicke, Oberflächenbeschaffenheit), die Eigenschaften der flüchtigen Verbindungen (Flüchtigkeit, Polarität), Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftwechsel, Luftgeschwindigkeit, Raumbeladung,

Bauteilgeometrie, Anordnung im Raum sowie Senkeffekte (Adsorption, Staub, Außenluft).

Die Aufgabe des Analytikers besteht darin, diese Einflussfaktoren bei den Untersuchungen der Materialien so weit es geht zu berücksichtigen. Am Ende soll ein Ergebnis stehen, das möglichst genaue Aussagen zum Emissionsverhalten eines Materials im Innenraum erlaubt. Vor allem aus zeitlichen und finanziellen Gründen ist der Analytiker aber gezwungen, in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung Kompromisse einzugehen.



AUFSÄTZE

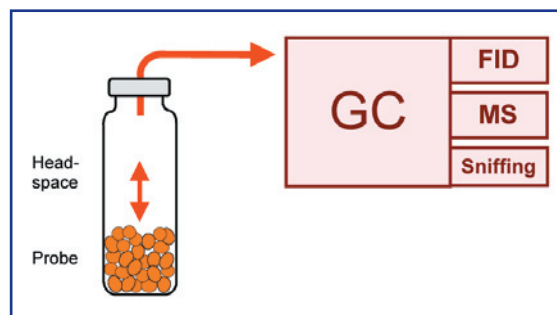


Abbildung 1:
Prinzip der statischen Headspace

Statische Headspace

Für die Untersuchung mittels statischer Headspace wird die Probe in zerkleinerter Form (Teilchen von 10-25 mg) in ein Gläschen (5 bis 22 ml) eingewogen. Anschließend werden die Gläschen mit einem inertem Material (teflonbeschichtetes Silikon) verschlossen und eine bestimmte Zeit bei einer definierten Temperatur thermostatisiert. Während dieser Zeit stellt sich ein Gleichgewicht der flüchtigen Substanzen zwischen der Probe und dem Dampfraum über der Probe (auch Kopfraum beziehungsweise Headspace genannt) ein. Anschließend wird ein Teil des Dampfraumes über der Probe entnommen und direkt auf die Trennsäule eines Gaschromatographen überführt (Abbildung 1).

Nach der Trennung der einzelnen Substanzen können diese am Säulenende auf unterschiedliche Art und Weise detektiert werden. Für die Quantifizierung wird in der Regel ein FID (Flammenionisationsdetektor) benutzt. Dieser ist vergleichsweise billig und arbeitet in einem sehr großen Konzentrationsbereich linear. Für die Identifizierung der Substanzen wird die Kopplung mit einem Massenspektrometer (MS) verwendet. Zur Identifizierung der geruchsrelevanten Verbindungen kann ein sogenannter Sniffing-Port

Palette der Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von Emissionen

statische Verfahren	dynamische Verfahren	spezielle Verfahren
<i>statische Headspace</i>	<i>dynamische Headspace</i>	<i>Fogging</i>
<i>Flaschenmethode</i>	Entgasungsrohr	<i>Geruchsprüfung</i>
„elektronische Nasen“	<i>Emissionskammer</i>	
	FLEC	

verwendet werden. Dabei wird ein Teil des Trägergasstromes am Ende der Trennsäule befeuchtet und in eine Nasenmaske geleitet. Als Detektor dient dann die menschliche Nase.

Um eine quantitative Aussage zu erhalten, werden die Peaks im Chromatogramm integriert. Alle Peaks, die eine bestimmte Größe überschreiten werden zu einem Gesamtintegral addiert. Dieses Integral wiederum bezieht man in der Regel auf das Integral einer Einzelsubstanz einer Eichlösung, die gesondert vermessen wird (zum Beispiel Aceton oder Toluol). Anschließend wird das Ergebnis auf den Kohlenstoffgehalt dieser Verbindung umgerechnet (Aceton = 62,0 %; Toluol = 91,2 %). Das Ergebnis entspricht also auf Kohlenstoff umgerechneten Aceton- beziehungsweise Toluoläquivalenten. Dabei wird die unterschiedliche Empfindlichkeit des Detektors gegenüber den einzelnen Verbindungen bewusst vernachlässigt. Selbstverständlich kann man jede einzelne Substanz, wenn sie identifiziert werden konnte, separat mit entsprechenden Standards quantifizieren. Dies ist jedoch für den täglichen Laborbetrieb meist viel zu aufwendig.

Die statische Headspace ist eine einfache, schnelle und verhältnismäßig preiswerte Methode zur Bestimmung von Emissionen aus Innenraummaterialien. Die Methode ist sehr gut automatisierbar und zeichnet sich dadurch aus, dass der Dampfraum direkt in den Analysator überführt wird. Substanzverluste während der Anreicherung der Analyten sind dadurch ausgeschlossen. So lassen sich sehr leichtflüchtige Verbindungen neben mittelflüchtigen Verbindungen gleichzeitig in einer Messung analysieren. Schwerer flüchtige Verbindungen werden mit dieser Methode allerdings kaum noch erfasst, da deren Konzentration im Dampfraum in der Regel viel zu gering ist. Trotz einiger Nachteile eignet sich die Methode besonders für die laufende Qualitätskontrolle, für die Produktentwicklung und das Auffinden von Quellen flüchtiger Verbindungen in komplexen Rezepturen.

Als standardisiertes Verfahren ist für Leder vor allem die im Automobilbereich verwendete VDA 277 von Bedeutung [13]. Die Proben werden dabei 5 h bei 120 °C temperiert. Das Ergebnis wird als Summe aller Einzelverbindungen auf den Kohlenstoffgehalt von

Abbildung 2: Statische Headspace eines Automobilleders bei zwei verschiedenen Bedingungen.

Bei 120 °C ist der Hexanal-Peak deutlich intensiver als der von Diacetonalkohol.

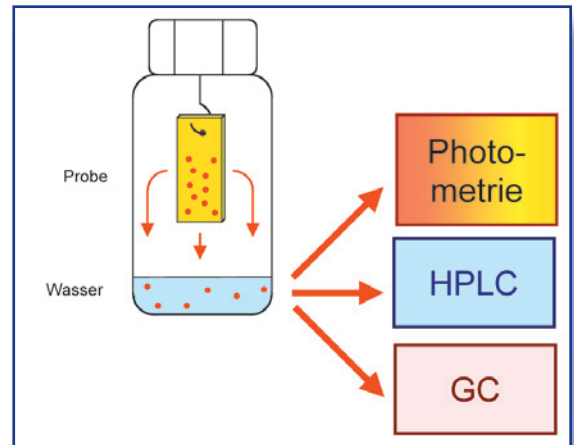
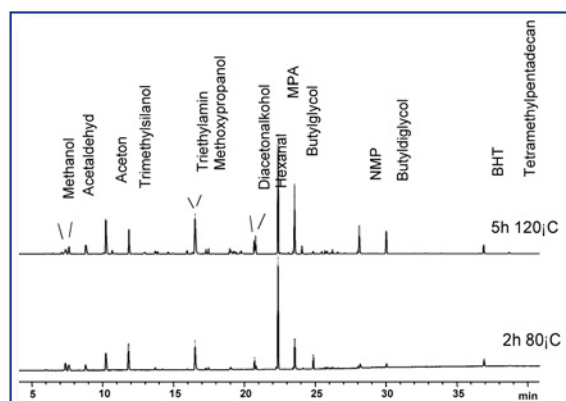


Abbildung 3: Prinzip der Flaschenmethode

Aceton bezogen und als Gesamtkohlenstoffemission in $\mu\text{g C/g}$ angegeben. Typische Werte für Automobileder liegen zur Zeit etwa zwischen 50 und 200 $\mu\text{g C/g}$.

Bei der Untersuchung von Leder nach der VDA 277 ist zu beachten, dass die Proben wegen des hohen Wassergehaltes vor der Messung 24 h über CaCl_2 getrocknet werden müssen, wodurch Verluste an polaren Analyten (zum Beispiel Butylglycol) auftreten können. Die starke thermische Belastung während der Messung führt besonders bei chromfrei gegerbten Ledern zur völligen Zerstörung des Probenmaterials im Headspaceglas. Zu erhöhten Messwerten kommt es dabei aber offensichtlich nicht. Weiterhin ist zu bemerken, dass sich zwar für einen Großteil der Verbindungen nach 5 h bei 120 °C ein Gleichgewichtszustand zwischen fester Probe und Dampfraum eingestellt hat, dass es aber einige Verbindungen gibt, die unter diesen Versuchsbedingungen durch Zersetzungsreaktionen ständig gebildet werden und somit nie ein Gleichgewicht erreichen. Dazu gehören beim Leder unter anderem die Aldehyde, die sich durch Oxidation der Fettungsmittel bilden (Abbildung 2).

Flaschenmethode

Bei der Flaschenmethode wird die zu untersuchende Probe mit einer vorgegebenen Fläche in eine Polyethylenflasche mit definierten Abmessungen gehängt (Abbildung 3). In die Flasche wird zuvor eine bekannte Menge eines Lösemittels (in der Regel Wasser) gegeben. Nach dem Verschließen der Flasche wird diese eine definierte Zeit thermostatisiert. Während dieser Zeit stellt sich ein Dreiphasengleichgewicht zwischen der Probe, dem Dampfraum und der flüssigen Lösemittelphase ein. Nach Beendigung der Thermostatisierung und dem Abkühlen der Flasche wird die Lösemittelphase entnommen und die interessierenden Substanzen darin mittels Photometrie, HPLC oder GC analysiert.

Bei Bedarf kann frische Lösemittelphase in die Flasche gegeben und das Experiment mit der gleichen Probe fortgesetzt werden. Durch mehrfache Wiederholung dieses statischen Experimentes kann man Aussagen

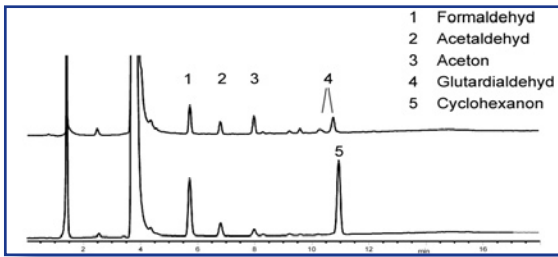


Abbildung 4: Zwei verschiedene Automobille der untersucht mit der Flaschenmethode nach VDA 275. HPLC-Aufnahmen der mit DNPH derivatisierten wässrigen Phase.

über das Abklingverhalten flüchtiger Verbindungen in der Probe erhalten. Hauptsächlich findet diese Methode Anwendung bei der Untersuchung der Formaldehydemission aus Innenraummaterialien. Für Materialien des Fahrzeuginnenraums wird vor allem die VDA 275 verwendet [14]. Als Lösemittel dient Wasser, in dem anschließend Formaldehyd photometrisch beziehungsweise mittels HPLC quantifiziert wird. Als Ergebnis erhält man einen Wert in mg/kg, den man als Emissionpotential bezeichnen kann.

Die Flaschenmethode ist einfach, billig und eignet sich besonders für die Untersuchung der Emissionen von leichtflüchtigen Aldehyden und Ketonen (Abbildung 4). Allerdings ist die Methode nur teilweise automatisierbar und ist auf die Untersuchung weniger Substanzen beschränkt.

Für die Hersteller von Leder ist es bei richtiger Wahl der Hilfsmittel und Additive heute kein Problem mehr, Produkte herzustellen, die diesen Test bestehen. Die Zahl der Automobille der mit Werten über 10 mg/kg ist in den letzten Jahren deutlich gesunken. Viele Leder erreichen Werte von < 2 mg/kg.

„Elektronische Nasen“

„Elektronische Nasen“ (exaktere Bezeichnungen: Sensor-Arrays oder Sensorsysteme; siehe CLB 1/2002, Seite 14) nutzen häufig die statische Headspace als Probenaufgabe. Im Gegensatz zur Gaschromatographie werden die Substanzen bei diesem Verfahren nicht getrennt sondern als Gesamtheit mit einem Sensor-Array untersucht (Abbildung 5). Jeder Sensor des Arrays liefert ein eigenes Antwortsignal, wenn er mit der Probenluft in Kontakt kommt. Das Aussehen und die Intensität des Signals ist vom jeweiligen Sensor und von den Substanzen in der Probenluft abhängig. Bei einem Array von zum Beispiel 12 Sensoren erhält man als Messergebnis für eine Einzelprobe 12 Zahlenwerte, für jeden Sensor einen dazugehörigen Wert. Diese Werte lassen sich in verschiedener Art und Weise als Muster darstellen. Um zu verwertbaren Aussagen zu kommen, müssen viele Proben gemessen werden. Jede Probe erzeugt ein eigenes Signalmuster. Mit Hilfe statistischer Methoden werden diese Signalmuster miteinander verglichen. Um eine

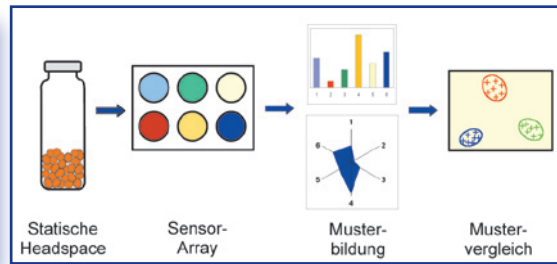
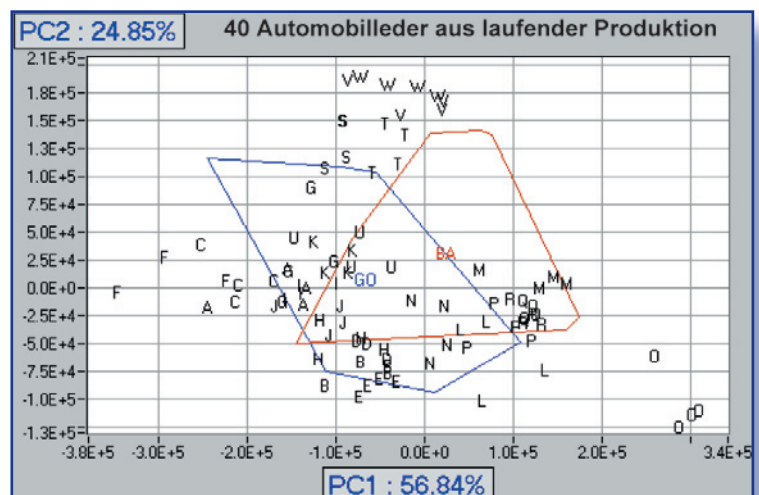


Abbildung 5: Prinzip von Sensorsystemen

verständliche Darstellung zu erhalten, werden die Ergebnisse vom vieldimensionalen Datenraum in eine meist zweidimensionale Abbildung projiziert. Proben mit gleicher Zusammensetzung des Dampfraums sind in ein und demselben Bereich in der Darstellung zu finden, Proben mit einem sich davon unterscheidenden Dampfraum liegen in einem anderen Bereich der Darstellung.

Bei modernen Automobilledern versagen solche Sensorsysteme, wenn es um die Kontrolle des Geruchs von Leder geht. Im Rahmen eines Forschungsprojektes am FILK konnte dies eindeutig gezeigt werden [15]. Die Ursache dafür ist die Tatsache, dass unter den Bedingungen der statischen Headspace der Dampfraum über der Probe durch die Lösemittel aus der Zurichtung bestimmt wird. Die geruchsrelevanten Verbindungen treten dagegen nur in sehr geringen Konzentrationen auf und beeinflussen somit das Sensorsignal nicht bzw. nur im untergeordneten Maße (Abbildung 6). Wie die Abbildung zeigt, konnten die Proben mit unterschiedlicher Geruchsbewertung durch das System nicht unterschieden werden. Die Abbildung ist vielmehr ein Spiegel der Schwankung der Lösemittel aus der Zurichtung.

Abbildung 6: 40 Automobilleder aus laufender Produktion gemessen mit einem Array aus 12 Metalloxydsensoren; rot umrandeter Bereich: Proben mit schlechter Geruchsbewertung, blau umrandeter Bereich: Proben mit guter Geruchsbewertung, schwarze Buchstaben: Proben mit mittlerer Geruchsbewertung



Dynamische Headspace (Thermodesorption)

Für die Messung mittels dynamischer Headspace, auch Thermodesorption genannt, wird die Probe als Streifen oder in zerkleinerter Form in einem Glas- bzw. Metallröhrchen positioniert. Anschließend wird das Röhrchen bei definierter Temperatur mit dem Trägergas eines Gaschromatographen gespült. Die aus der Probe emittierenden Substanzen werden auf einem Adsorbens beziehungsweise durch Ausfrieren in einem Glasrohr angereichert. Nach beendetem Spülvorgang werden die angereicherten Substanzen durch schnelles Aufheizen thermisch desorbiert bzw. verdampft und zur Analyse in einen Gaschromatographen überführt (Abbildung 7). Die anschließende Trennung, Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen gleicht der im Abschnitt „Statische Headspace“ beschriebenen Vorgehensweise. Als Ergebnis erhält man einen Zahlenwert, den man als Emissionspotential bezeichnen kann.

Die dynamische Headspace ist eine schnelle und gut automatisierbare Methode. Im Vergleich zur statischen Headspace ist sie empfindlicher. Das ermöglicht Messungen bei niedrigeren Temperaturen. Durch den Anreicherungsschritt werden allerdings einige Substanzen nicht bzw. nur unvollständig erfasst. Das betrifft vor allem sehr leichtflüchtige Verbindungen. Deutliche Vorteile gegenüber der statischen Headspace hat die dynamische Headspace allerdings bei der Untersuchung schwererflüchtiger Verbindungen. So lassen sich zum Beispiel Stabilisatoren, Antioxidantien und Flammschutzmittel bei entsprechender Ausstattung der Messgeräte mit dieser Methode nachweisen.

Als standardisierte Methode ist die PB VWL 709 [17a] zu nennen, welche seit Ende 2001 auch als Entwurf der VDA-Empfehlung VDA 278 [17b] vorliegt. Dabei wird die Probe zuerst 30 min bei 90 °C mit Helium gespült. Als Ergebnis erhält man ein als VOC-Wert bezeichnetes Emissionspotential in ppm bzw. $\mu\text{g/g}$. Anschließend wird die Probe 1 h bei 120 °C untersucht. Dabei werden vor allem schwerflüchtige Substanzen, die einen Beitrag zum Foggingeffekt liefern, erfasst. Der so erhaltene Messwert wird deshalb als Fog-Wert (in ppm) bezeichnet. Bei modernen Automobilledern liegen zur Zeit die meisten VOC-Werte zwischen 100 und 800 ppm und die Fog-Werte zwischen 200 und 4000 ppm. Seit einiger Zeit wird von allen Seiten intensiv daran gearbeitet, diese Werte deutlich zu reduzieren.

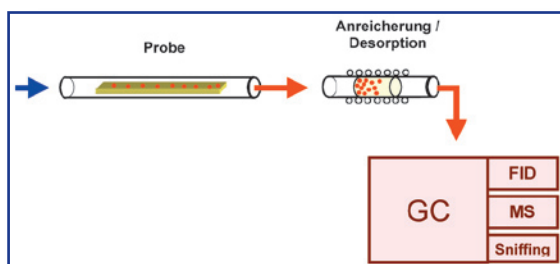


Abbildung 7:
Prinzip der dynamischen Headspace (Thermodesorption)

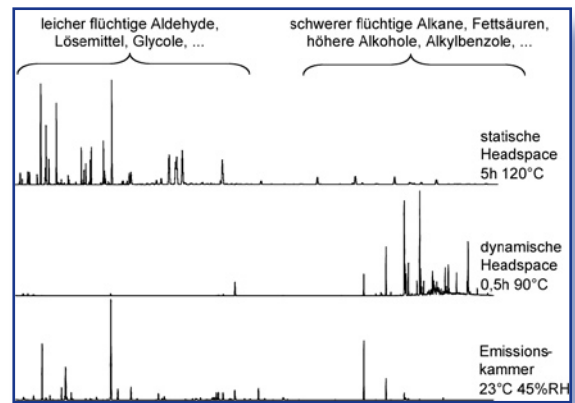


Abbildung 8: Automobilleder – Gegenüberstellung der Chromatogramme der statischen und der dynamischen Headspace sowie einer Emissionskammermessung

Im Gegensatz zur VDA 277 (statische Headspace) besteht bei der PB VWL 709 das Ergebnis nicht nur aus einem einfachen Summenwert. Es werden unter Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor auch alle Einzelsubstanzen zugeordnet und als Toluoläquivalent bzw. Hexadecanäquivalent quantifiziert. Dieses Vorgehen ermöglicht es, das untersuchte Material gezielt auf die Anwesenheit von Problemsubstanzen zu prüfen. Die Auswertung aller Einzelsubstanzen erfordert allerdings einen sehr hohen Arbeitszeitaufwand sowie sehr viel Erfahrung des Analytikers. Die PB VWL 709 sieht in der Regel eine Probeneinwaage von 30 mg vor. Bei Leder muss die Einwaage wegen des Wassergehaltes auf 10 mg reduziert werden, um ein Zufrieren der Kühlfalle zu verhindern. Diese sehr geringen Einwaagen führen oft zu Problemen bei der Reproduzierbarkeit, da eine repräsentative Probenahme kaum zu gewährleisten ist.

Im Vergleich zur statischen Headspace tragen in der Regel die mittel- und schwerflüchtigen Substanzen mehr zum Gesamtergebnis bei als die leichtflüchtigen Verbindungen. Besonders extrem fallen die Unterschiede beim Leder aus. Während bei der statischen Headspace die Chromatogramme durch die Lösemittel aus der Zurichtung und die leichtflüchtigen Aldehyde bestimmt werden, spielen bei der dynamischen Headspace vor allem mittelflüchtige Verbindungen aus den Fettungsmitteln eine Rolle (Abbildung 8). Die Ergebnisse der statischen und dynamischen Headspace sind deshalb beim Leder nicht miteinander vergleichbar.

Entgasungsrohr

Das Entgasungsrohr [16] entspricht vom Grundprinzip der dynamischen Headspace. Da die Proben im Entgasungsrohr im Gegensatz zur dynamischen Headspace nicht in einem automatisch arbeitenden und direkt an einen Gaschromatographen gekoppelten Gerät vermessen werden, lassen sich die Messbedingungen in einem viel größeren Bereich variieren. So kann

CLB – Memory

Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,
Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

April 2002

Im Praktikum der instrumentellen Analytik:

Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Dr. Peter Kusch, Prof. Dr. Gerd Knupp, Rheinbach

1. Einleitung

Die analytische Pyrolyse ist ein universelles Analysenverfahren für hochmolekulare organische Verbindungen. Unter Pyrolyse (griech.: Pyros = Feuer, Lyso = zersetzen) versteht man die chemische Umsetzung von Substanzen mittels Wärme. Bei der Pyrolyse von hochmolekularen Substanzen handelt es sich um eine thermische Zersetzung unter kontrollierten Bedingungen in niedermolekulare Verbindungen. Die niedermolekularen Pyrolyseprodukte werden dann den herkömmlichen Analysenverfahren unterworfen, welche Rückschlüsse auf chemische Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Ausgangsstoffe erlauben.

In Kombination mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) hat sich die Pyrolyse zu einem wichtigen Hilfsmittel für die analytische Identifizierung und zur Kennzeichnung struktureller Eigenschaften von hochmolekularen organischen Verbindungen entwickelt. Das Verfahren hat sich besonders im Zusammenhang mit der zunehmenden Vielfalt und wirtschaftlichen Bedeutung von Kunststoffen, Kautschuken, Gummi, Lacken und Klebharzen als eine zuverlässige analytische Methode bewährt [1-9]. Es erlaubt aber auch die Untersuchung von anderen organischen Feststoffen

wie Tensiden, Textilien, Arzneimitteln, biologischem und geologischem Material (zum Beispiel Meteoriten). Auch forensische Anwendungen der analytischen Pyrolyse sind bekannt [10-11].

Aufgrund seiner vielfältigen analytischen Einsatzgebiete und der Möglichkeiten, anhand des thermischen Zerfalls grundlegende Einblicke in Struktur und Verhalten von Polymeren zu vermitteln, erscheint es sinnvoll, die Pyrolyse-GC/MS im Rahmen der praktischen Ausbildung in Analytischer Chemie zu verankern.

Es wird ein Experiment vorgestellt, mit dem die Pyrolyse-GC/MS als eine zuverlässige Methode zur Identifizierung von technischen Kunststoffen in das Curriculum der Instrumentellen Analytik eingeführt werden kann. Das Experiment wurde mit mehreren kleinen Gruppen von 4 bis 5 Studierenden der Studiengänge Chemie und Werkstofftechnik an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg, Abteilung Rheinbach, im Praktikum der instrumentellen Analytik durchgeführt.

1.1 Pyrolyse von Kunststoffen

Die Analyse von Polymeren und Copolymeren ist das Gebiet, bei dem die Pyrolyse-GC/MS derzeit am häufigsten eingesetzt wird. Die Anwendungsmöglichkeiten sind [1-2, 12]:

- qualitative Erkennung von Polymeren durch Vergleich der Pyrogramme und der Massenspektren mit bekannten Referenzen,
- qualitative Analyse von Copolymeren und ihrer Struktur, Sequenzstatistik von Copolymeren, Unterscheidung zwischen statistischen und Blockcopolymeren,
- Untersuchung zur Stereoregularität von Polymeren,
- Unterscheidung zwischen Polymermischungen und echten Copolymeren,
- Untersuchungen zur thermischen Stabilität,
- Untersuchungen zur Kinetik des Abbaus,
- Untersuchungen zum oxidativen thermischen Abbau,
- Spurenbestimmung von Monomeren, Lösungsmitteln, Zusätzen und absorbiertem Wasser in Polymeren,
- Verzweigungs- und Vernetzungsgrad,
- schnelle routinemäßige Identifikation von vernetzten Elastomeren.

Das thermische Abbauverhalten von Polymeren, darunter auch Thermoplasten, wurde u. a. von Hummel et al. [1-2] seit den sechziger Jahren mit verschiedenen Methoden, wie Pyrolyse-GC/MS oder Pyrolyse-GC/FTIR untersucht und charakterisiert. Im allgemei-

nen verläuft der Abbau über die Bildung von Radikalen, die aufgrund ihrer Reaktivität zahlreiche Folgereaktionen eingehen können. Die Hauptabbaumechanismen von Polymeren wurden von Hummel und Mitarbeiter [1-2] in vier Kategorien mit verschiedenen Folge- und Parallelreaktionen unterteilt:

1. Retropolymerisation vom Kettenende unter vorwiegender Monomerbildung.

Beispiele: Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly- α -methylstyrol

2. Statistischer Kettenbruch gefolgt von:

- Retropolymerisation von den radikalischen Kettenenden. Beispiele: Polyisobutylen, Polystyrol
- Radikalübertragung und Disproportionierung. Beispiele: Polyethylen, isotaktisches Polypropylen
- Stabilisierung der Fragmente durch Cyclisierung. Beispiel: Polydimethylsiloxan.

3. Abspaltung von Seitengruppen. Beispiele: Polyvinylchlorid (PVC), Polyacrylnitril, Polyacrylacrylate

4. Kondensationsreaktionen zwischen den Ketten unter Abspaltung kleiner Moleküle. Beispiel: Phenol-Formaldehyd-Harze.

Diese Einteilung gilt jedoch nur für Homopolymere. Bei Copolymeren sind die Verhältnisse komplexer und hängen von den verwendeten Monomerbausteinen und deren Verknüpfungen ab [1]. In Tabelle 1 sind die charakteristischen Pyrolyseprodukte von Polymeren/Copolymeren bei 700°C zusammengefasst.

Polymer/Copolymer	Charakteristische Pyrolyseprodukte
Polyethylen (PE)	n-Alkadiene, n-Alkene, n-Alkane
Polypropylen (PP)	Propylen, 2-Methyl-1-penten, 2,4-Dimethyl-1-hepten
Ethylen-Propylen-Dien-Polymere (EPDM)	Methylalkene, n-Alkene, n-Alkane
Polystyrol (PS)	Styrol, α -Methylstyrol, 2,4-Diphenyl-1-buten, Benzol, Toluol
Polyvinylchlorid (PVC)	Aromaten, Parachlorphenol
Polytetrafluorethylen (Teflon)	Tetrafluorethylen
Polyamid-6 (PA-6, Nylon)	Cyclopentanon, Aminocaprinsäure
Polycarbonat (PC)	Phenol, Kresole, Ethylphenol, Bisphenol A
Polyethylenterephthalat (PET)	Acetylbenzoyl, Biphenyle, Aromaten
Polybutylenterephthalat (PBT)	Benzoessäure
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Methylmethacrylat, Methylacrylat
Polybutylacrylat (PBA)	Butylacrylat, n-Butanol
Polydimethylsiloxan	Cyclo-n-alkyl(dimethylsiloxane)
Styrol/Acrylnitril (SAN) Copolymerisat	Acrylnitril, Toluol, Styrol, α -Methylstyrol
Styrol/Butadien/Acrylnitril (ABS) Terpolymerisat	1,3-Butadien, Acrylnitril, Toluol, Styrol, α -Methylstyrol
Polyetheretherketon (PEEK)	Phenol, p-Hydroxybenzensulphonsäure, Dibenzofuran-2-sulphonsäure
1,4-cis-Polybutadien-Kautschuk (BR)	1,3-Butadien, Benzol, Toluol, 4-Vinylcyclo-1-hexen
Polyisopren-Kautschuk (NR)	Isopren, 4-Isopropenyl-1-methylcyclo-1-hexen
Polychloropren-Kautschuk (CR)	Chloropren, 1-Chlor-4-(1-chlorvinyl)-cyclohexen
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	1,3-Butadien, 4-Vinylcyclo-1-hexen, Styrol, α -Methylstyrol
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)	1,3-Butadien, Acrylnitril

Tabelle 1: Charakteristische Pyrolyseprodukte von Polymeren/Copolymeren bei 700°C [1-17]

1.2 Pyrolyseverfahren

Bei den kommerziell erhältlichen Pyrolysatoren erfolgt das Aufheizen durch Übertragung eines Energiestoßes auf die zu untersuchende Substanz. Die Pyrolysesysteme sind in zwei Gruppen einteilbar: die Ofenpyrolysatoren und die Flashpyrolysatoren [18].

1.2.1 Ofenpyrolysatoren

Ofenpyrolysatoren sind meist als Zusatzeinrichtungen zu GC-Injektoren konzipiert, die ständig auf die Temperatur, bei der die Pyrolyse durchgeführt werden soll, beheizt sind. Zur Pyrolyse wird die Probe dann in einem Platin- oder Glasgefäß in die heiße Zone gebracht und so die Pyrolyse eingeleitet. Die Zeit, die die Probe benötigt, um die Pyrolysetemperatur zu erreichen, wird dabei von der Wärmekapazität des Probengefäßes und der Konstruktion des Pyrolyseofens bestimmt.

1.2.2 Flashpyrolysatoren

Im Gegensatz zu Ofenpyrolysatoren wird bei Flashpyrolysatoren die Probe auf einen kalten Proben-träger aufgebracht. Dieser Proben-träger wird dann im Pyrolysesystem sehr schnell auf die Pyrolysetemperatur erhitzt und die Pyrolyse damit gestartet. Ein derartiger Aufbau erlaubt eine genauere Kontrolle der Pyrolysebedingungen als dies in der Regel mit Ofenpyrolysatoren möglich ist [18].

Um den Probenträger auf die Pyrolysetemperatur zu erhitzen, sind zwei Systeme erhältlich: die Curie-Punkt-Pyrolysatoren [19-20] und Platinfolienpyrolysesysteme [21].

Curie-Punkt Pyrolyse

Unter dem Curie-Punkt ferromagnetischer Stoffe – von Pierre Curie erstmals beobachtet – versteht man die spezifische Temperatur, oberhalb derer das Material paramagnetische Eigenschaften zeigt. Die Möglichkeit der Temperaturbegrenzung am Curie-Punkt und die damit verbundene definierte und konstante Endtemperatur wurde erstmals von Simon und Mitarbeiter [22-23] (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich) 1965 beschrieben. Die Verwendung von Hochfrequenz-Induktions-Aufheizungen bei der Pyrolyse wurde bereits 1960 von Szymanski und Mitarbeiter [24] vorgeschlagen.

Die Curie-Punkt-Pyrolyse [19-21] nutzt die Eigenschaften eines ferromagnetischen Leiters im Zentrum einer zylindrisch angeordneten Induktionsspule - durch ein magnetisches Feld mit entsprechend hoher Impulsfrequenz induziert - sich „schockartig“ bis zu seiner Curie-Temperatur aufzuheizen. An diesem Punkt tritt ein plötzlicher Abfall seiner relativen Permeabilität ein. Der ferromagnetische Zustand geht in einen paramagnetischen über, wodurch die vom Leiter aufgenommene Heizleistung sehr rasch sinkt und die Temperatur konstant bleibt. Da die Curie-Temperatur eine Materialkonstante ist, sind einerseits zwar reproduzierbare Ausbeuten gewährleistet, andererseits kann aber nicht jede beliebige Pyrolysetemperatur eingestellt werden. Sie hängt vom jeweils verwendeten ferromagnetischen Leitermaterial ab [3].

Platinfolien-Pyrolyse

Bei der Folien-Pyrolyse wird die Probe auf eine dünne Platin-Folie aufgetragen. Nach Anlegen eines Heizstromes kann innerhalb von Millisekunden jede gewünschte Temperatur bis ca. 1400°C er-

reicht werden. Die Temperatur der Platin-Folie kann über den Widerstand der Folie kontrolliert werden [21].

1.2.3 Probenmenge

In der Literatur [18-21] wird zur Pyrolyse eine Probenmenge im Bereich von 5-200 µg als am besten geeignet angegeben. Zu große Probenmengen führen zu Unreproduzierbarkeiten der Pyrolyse durch Sekundärreaktionen. Beim Einsatz zu geringer Probenmengen ist der Einfluss katalytischer Effekte der Materialoberfläche des Probenträgers nicht mehr vernachlässigbar.

2. Experimenteller Teil

2.1 Prinzip des Versuches

Ca. 100-200 µg des zu identifizierenden Kunststoffes (siehe 2.4) wird mit Hilfe des Injektors für feste Proben in den Pyrolysator eingebracht und thermisch bei 700°C zersetzt. Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Pyrolyseprodukte werden dem Gaschromatographen mit Hilfe des Trägergases (Helium) zugeführt und mit dem MSD detektiert. Die erhaltenen TIC-Spektren (TIC =

total ion current, Totalionenstrom) der Zersetzungsprodukte werden mittels der *NIST 98* Spektrenbibliothek identifiziert. Art und Menge der entstandenen Pyrolysefragmente lassen dann Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Kunststoffprobe zu.

2.2 Apparatur

- Ofen-Pyrolysator Pyrojector (SGE, Melbourne, Australien)
- GC/MS-System (ThermoQuest), bestehend aus dem Trace 2000 Gaschromatographen (CE Instruments, Milano, Italien) und dem massenspektrometrischen Detektor (MSD) Voyager (Finnigan MassLab Group, Manchester, England) mit einer Ionenquelle zur Elektronenstoßionisierung (EI)
- Xcalibur-Software (ThermoQuest) und NIST-98 Spektren-Bibliothek
- Vakuumsystem
- Kapillarsäule BPX-50, 60 m lang, I.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm (SGE)

2.3 Analytische Bedingungen

- Pyrolysetemperatur: 700°C
- GC-Injektortemperatur: 250°C

Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt	
	PS	ABS
5,99	-	1,3-Butadien
6,87	-	Acrylnitril
8,12	Benzol	Benzol
10,45	Toluol	Toluol
13,87	Ethylbenzol	Ethylbenzol
16,03	Styrol	Styrol
20,03	2-Phenyl-1-propen	2-Phenyl-1-propen
22,60	1-Methylenpropylbenzol	1-Methylenpropylbenzol
23,78	Inden	Inden
28,69	Naphthalen	Naphthalen
34,35	Bibenzyl	-
35,32	-	1-Naphthonitril
37,33	1,2-Diphenylethylen	-
37,30	9,10-Dihydroanthracen	-
41,71	Phenylnaphthalen	-

Tabelle 2: Pyrolyseprodukte von Polystyrol und von ABS-Terpolymerisat bei 700°C.

- Säulentemperatur: 60°C (1 Minute), dann 2,5°C/min bis 100°C, dann 10°C/min bis 280°C (20 Minuten)
- Trägergas: Helium, 70 kPa
- Split: 100 ml/min (2 Minuten), dann 10 ml/min
- Temperatur der GC-MS-Verbindung: 300°C
- MS-Ionisierungsmethode: Elektronenionisation (EI+)
- Ionenquelle: 200°C
- Filamentstrom: 300 µA
- Detektorspannung: 350 V
- Registrierungstechnik: vollständige Massenspektren
- Massenbereich: 35-400 amu

2.4 Proben zur Analyse

Proben von Polystyrol (PS) und von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymerisat (ABS) wurden mit dem Pyrolyse-GC/MS Verfahren untersucht.

3. Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt den Vergleich der GC/MS Pyrogramme des Pyrolysats von Polystyrol und von ABS-Terpolymerisat. Unter den gewählten Bedingungen zersetzt sich das Polystyrol nahezu quantitativ zum monomeren Styrol (Retropolymerisation).

ABS zersetzt sich nahezu vollständig in Acrylnitril, 1,3-Butadien sowie das monomere Styrol. Weitere Zerfallsprodukte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Alle Peaks wurden mit Hilfe der *NIST 98* Spektrenbibliothek identifiziert. Abbildung 2 zeigt die Massenspektren der Hauptkomponenten der Pyrolyseprodukte. Zusätzlich wurde die Identifizierung durch Injektionen von einzelnen Standardsubstanzen (BTEX, Styrol) und durch Vergleich mit den Pyrogrammen aus der Literatur [15-20] bestätigt.

4. Zusammenfassung

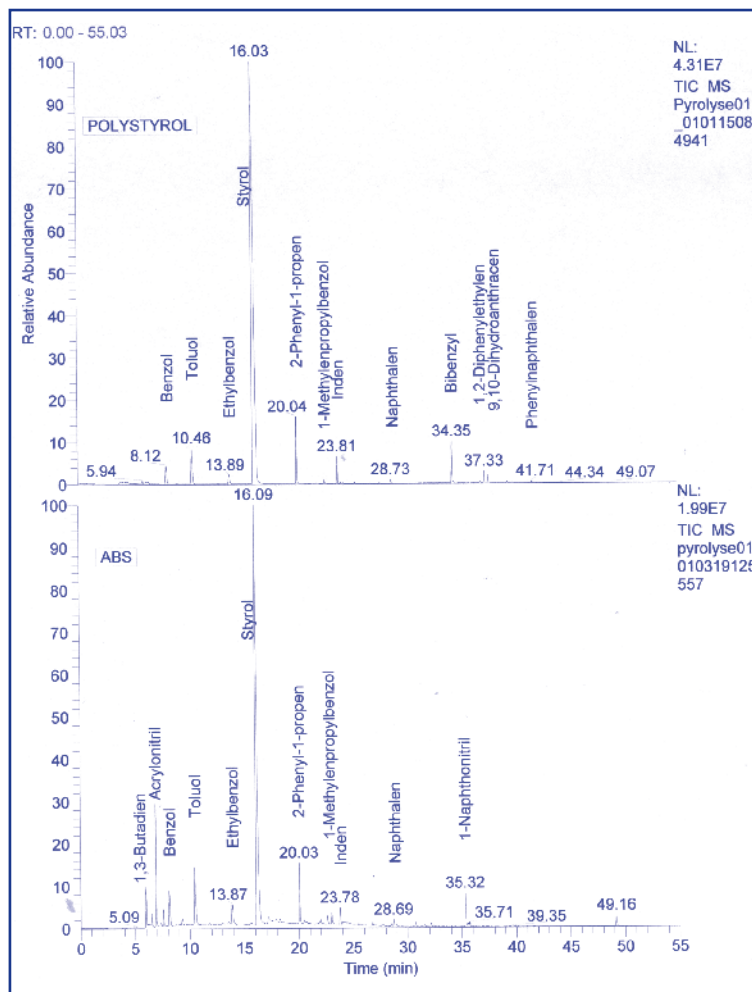
Ein hochschulgemäßes Experiment zur Anwendung der Pyrolyse-GC/MS wird vorgestellt. Am Beispiel der Pyrolyse von Polystyrol und von ABS-Terpolymerisat bei 700°C wird die Technik und der Nutzen dieses Verfahrens demonstriert. Die erhaltenen Massenspektren werden mittels der *NIST 98* Spektrenbibliothek ausgewertet und die Zerfallsprodukte identifiziert. Art und Menge der entstandenen Pyrolyseprodukte lassen dann Rückschlüsse auf Zusammensetzung der Kunststoffprobe zu.

Die Studierenden lernen auf diese Weise ein modernes, praxisrelevantes Verfahren zur Identifizierung von technischen Kunststoffen kennen. Der vorgestellte Versuch wurde von Studierenden der Studiengänge Chemie und Werkstofftechnik an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach im Rahmen des Praktikums der instrumentellen Analytik in vier Unterrichtsstunden durchgeführt.

Literatur

- [1] D. Hummel et al., Polymer Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [2] D. Hummel, F. Scholl, Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, Hanser Verlag, München, 1988.
- [3] D. J. Skahan, C. W. Amoss in Modern Practice of Gas Chromatography, Ed. R. L. Grob, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995, S. 638-658.
- [4] H. Wilcken, H.-R. Schulten, Fresenius J. Anal. Chem., 355, 1996, 157-163.
- [5] J. C. J. Bart, M. Kuch, LC&GC Europe, November 2000, 818-828.
- [6] M. Geißler, Kunststoffe, 87(2), 1997, 194-196.
- [7] S. C. Moldoveanu, J. Microcolumn Separations, 13(3), 2001, 102-125.
- [8] S. J. Evans, P. J. Haines, G. A. Skinner, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 55, 2000, 13-28.
- [9] F. Cheng-Yu Wang, P. B. Smith, Anal. Chem., 68, 1996, 3033-3037.
- [10] T. A. Brettel in Modern Practice of Gas Chromatography, Ed. R. L. Grob, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995, 755-763.

Abbildung 1: GC/MS Pyrogramm von Polystyrol (oben) und von ABS-Terpolymerisat (unten). Zur Peak-Identifizierung siehe Tabelle 2. Trennbedingungen siehe Text.



- [11] H. Herdejürgen, Forensische Anwendungen der Pyrolyse-Gaschromatographie, GERSTEL-Aktuell, Nr. 25, Oktober 2000.
- [12] M. L. Hallensleben, H. Wurm, Nachr. Chem. Techn. Lab., 37(6), 1989, M1-M52.
- [13] R. Denig, Analytiker-Taschenbuch, Band 3, Springer Verlag, Berlin, 1983, S. 229-261.
- [14] W. J. Irwin, Analytical Pyrolysis, Marcel Dekker, New York, 1982, S. 55-71.
- [15] P. Kusch, Pyrolyse-Atlas, Fischer GmbH, Meckenheim, 1991, S. 1-92.
- [16] P. Kusch, Chem. Anal., 41, 1996, 241-252.
- [17] Polymeranalytik mit Pyrolyse-GC/MS und DI-MS, Shimadzu GmbH, Duisburg, 1998.
- [18] A. Bruchmann, Analytische Pyrolyse, A. Semrau GmbH, Sprockhövel, 1999.
- [19] W. G. Fischer, P. Kusch, LC&GC, 6(12), 1993, 760-763.
- [20] W. G. Fischer, P. Kusch, CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 47(1), 1996, 4-7.
- [21] H.-J. Hübschmann, Handbuch der GC/MS, VCH Weinheim, 1996, S. 60-67.
- [22] W. Simon, H. Giacobbo, Chem.-Ing. Techn., 37, 1965, 709.
- [23] Ch. Oertli, Ch. Bühler, W. Simon, Chromatographia, 6(12), 1973, 499.
- [24] H. Szymanski, C. Salinas, P. Kwitowski, Nature (London), 188, 1960, 403.

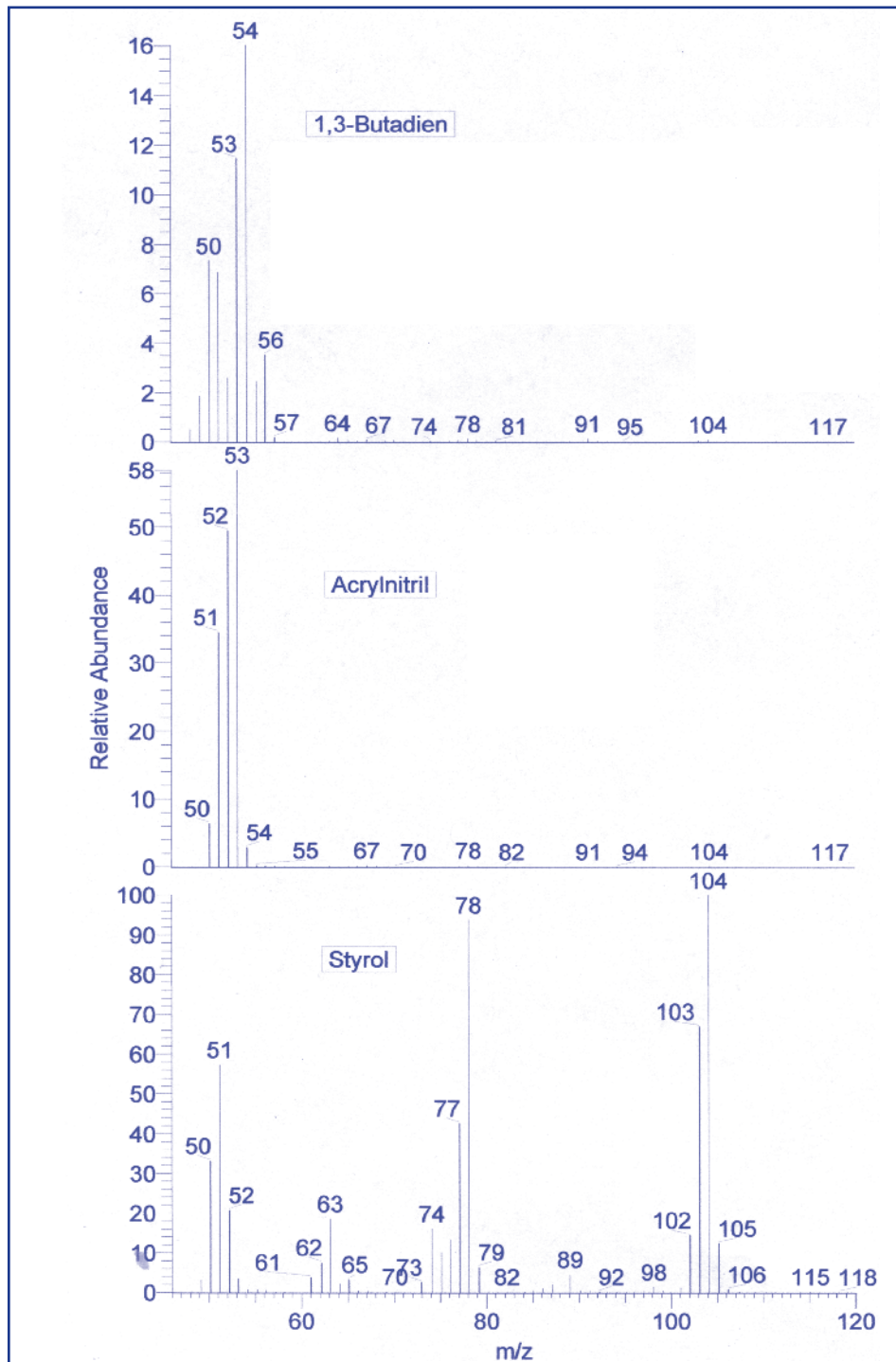


Abbildung 2: Massenspektren der Hauptkomponenten der untersuchten Pyrolyseprodukte. Oben: MS von 1,3-Butadien, Mitte: MS von Acrylnitril, unten: MS von Styrol.

Notfallchemie:

Erkenntnisse „nach Enschede“

Günter Sorbe, Hürth

Das Explosionsunglück in der niederländischen Stadt Enschede am Nachmittag des 13. Mai 2000 auf dem Gelände der SE Fireworks (siehe hierzu CLB, Heft 7/2000, S. M 54) ist nunmehr im Internet unter www.minbzk.nl nachzulesen, allerdings nur in niederländischer Sprache. An der Aufklärung hat auch die BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) mitgewirkt. Was hat sich dort zugetragen?

Zunächst sind 22 Tote und 947 Verletzte zu beklagen, darunter viele Einsatzkräfte der lokalen Feuerwehr. Die Sachschäden werden mit ca. 1 Mia. DM beziffert. 205 Wohnungen bzw. Wohnhäuser wurden völlig zerstört, 293 sind unbewohnbar. Nach dem Unglück waren 1.500 Personen obdachlos.

Wie konnte es zu diesem Inferno kommen? Dazu sind einige Ausführungen erforderlich, die sich mit der Gesetzgebung in den Niederlanden, der Tätigkeit von SE Fireworks und der Klassifizierung von Explosivstoffen befassen.

Die SE Fireworks lag mitten in der Stadt mit unmittelbar angrenzender Wohnbebauung. Sie lagerte u.a. in Containern Feuerwerkskörper, die vornehmlich in China hergestellt waren. In einer

Werkshalle wurden in einem Arbeitsraum eigene Feuerwerkskörper hergestellt und in besonderen Bauabschnitten dieses Gebäudes gelagert. Bei einem nachträglichen Einbau einer Sprinkleranlage wurde nicht darauf geachtet, die Durchführungen der Wasserleitungen durchs Mauerwerk feuerhemmend auszuführen.

Die gesetzlichen Voraussetzungen in Enschede zu diesem Zeitpunkt: Bauartzulassung und Umweltzulassung erfolgten durch die Gemeinde, für Transport (Gefahrguttransport) ist der Staat im Rahmen der ADR (Europäisches Übereinkommen über die Internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße) verantwortlich. In den Niederlanden gab es im Gegensatz zu Deutschland kein Sprengstoffgesetz und die daraus resultierenden Verordnungen, wie die wichtige Lagergruppenzuordnung (2. SprengV). Daraus sind die im Gegensatz zu Deutschland sehr geringen Schutzabstände zwischen den einzelnen Gebäuden zu erklären.

Die Lagerkapazitäten der SE Fireworks wurden ständig erweitert, und zwar von 10 t Feuerwerk im Jahre 1976 bis auf 177 t im Jahre 2000.

Genehmigt waren: 158,5 t Sprengstoffe der Klasse 1.4 S/G

oder 136,5 t 1.4 S/G und 2.000 kg der Klasse 1.3 G. Klasse 1.1 war offiziell nicht vorhanden.

Was war am Unglückstag vorhanden? 177 t Feuerwerkskörper, und zwar 16,3 t der Klasse 1.4, 153,7 t 1.3, 5.3 t 1.2 G sowie 1.660 kg der Klasse 1.1. Viele Feuerwerkskörper waren nicht mehr in der Originalverpackung vorhanden; sie wurden aus Platzgründen ausgepackt gelagert.

Der Arbeitsraum war für eine Menge von 500 kg zugelassen, tatsächlich aber waren 900 kg vorhanden.

Welche Bedeutung haben die aufgeführten Klassen? Hier ist anzumerken, dass in Deutschland die Einteilung der Lagergruppenzuordnung identisch ist mit der Einteilung nach ADR. Die Klasse 1 steht für: Explosive Stoffe und Gegenstände mit Explosivstoff. Die Klasse 1 wird in sechs Unterklassen (1.1 bis 1.6) und 13 Verträglichkeitsgruppen der Stoffe und Gegenstände (A bis S) eingeteilt. In der Tabelle 1 sind die Unterklassen und in Tabelle 2 die Verträglichkeitsgruppen in Kurzform dargestellt:

Feuerwerke, vor allem Sylvesterfeuerwerke, werden in 1.4 eingeordnet (1.4 G oder 1.4 S), Blitzlichtpulver in 1.3 G und so waren auch die vor allem aus China importierten Feuerwerke gelabelt, d.h. mit den vorgeschriebenen Gefahrzetteln beklebt (1.4, auch wenn 1.1 drin ist). Sie waren auf dem Seeweg nach Hamburg und von dort auf dem Landweg nach Enschede ge-

Unterklasse	Beschreibung
1.1	Stoffe und Gegenstände, die Massenexplosionsfähig sind
1.2	Stoffe und Gegenstände, die die Gefahr der Bildung von Splittern, Spreng- und Wurfstücken aufweisen, die aber nicht massenexplosionsfähig sind
1.3	Stoffe und Gegenstände, die eine Feuergefahr besitzen
1.4	Stoffe und Gegenstände, die im Falle der Entzündung oder Zündung nur eine geringe Explosionsgefahr darstellen
1.5	Sehr unempfindliche massenexplosionsfähige Stoffe, die so unempfindlich sind, dass sie beim Außenbrandversuch nicht explodieren dürfen
1.6	Extrem unempfindliche Gegenstände, die nicht massenexplosionsfähig sind. Diese Gegenstände enthalten nur extrem unempfindliche detonierende Stoffe

Tabelle 1:
Unterklassen der Klasse 1 (Explosive Stoffe und Gegenstände mit Explosivstoff)

Tabelle 2:
Verträglichkeitsgruppen
der Stoffe und
Gegenstände
der Klasse 1

Verträglichkeitsgruppe	Beschreibung
A	Zündstoff
B	Gegenstand mit Zündstoff und weniger als zwei wirksamen Sicherungsvorrichtungen
C	Treibstoff oder anderer deflagrierender explosiver Stoff oder Gegenstand mit solchem explosiven Stoff
D	Detonierender explosiver Stoff oder Schwarzpulver oder Gegenstand mit detonierendem explosivem Stoff
E	Gegenstand mit detonierendem explosivem Stoff ohne Zündmittel mit treibender Ladung
F	Gegenstand mit detonierendem explosivem Stoff mit seinem eigenen Zündmittel mit oder ohne treibende Ladung
G	Pyrotechnischer Stoff oder Gegenstand mit pyrotechnischem Stoff oder Gegenstand mit sowohl explosivem Stoff als auch Leucht-, Brand-, Augenreiz- oder Nebelstoff
H	Gegenstand, der sowohl explosiven Stoff als auch weißen Phosphor enthält
J	Gegenstand, der sowohl explosiven Stoff als auch entzündbare Flüssigkeit oder entzündbares Gel enthält
K	Gegenstand, der sowohl explosiven Stoff als auch giftigen chemischen Wirkstoff enthält
L	Explosiver Stoff oder Gegenstand mit explosivem Stoff, der ein besonderes Risiko darstellt
N	Gegenstand, der nur extrem unempfindliche detonierende Stoffe enthält
S	Stoff oder Gegenstand, der so verpackt oder gestaltet ist, dass jede durch nicht beabsichtigte Wirkung auf das Versandstück beschränkt bleibt, außer das Versandstück wurde durch Brand beschädigt

langt. Ob der Inhalt mit dem Gefahrzettel übereinstimmt, was im Fall Enschede bezweifelt werden muss, wird von den Behörden (in Deutschland: BAM) geprüft, und zwar nach UN-Testmethoden, die international anerkannt sind.

Das Inferno ist kurz zu beschreiben: Es begann im Arbeitsraum durch einen Brand, der sich wegen der fehlenden brandhemmenden Leitungsdurchführungen schnell ausbreitete. Die örtliche Feuerwehr war schnell zur Stelle, stellte ihre Einsatzfahrzeuge auf dem Betriebsgelände ab und begann mit den Löscharbeiten. Durch das abbrennende Feuerwerk wurden die in der Nähe des Arbeitsraumes stehenden Lagercontainer, gefüllt u.a. mit Kugelbomben für Großfeuerwerke, in Brand gesetzt. Als die Kugelbomben explodierten, wurde die Enscheder Feuerwehr einschließlich der Einsatzfahrzeuge ausgeschaltet. Erst 40 Minuten später waren Einsatzkräfte aus anderen Orten zur Stelle. In der Zwischenzeit hatte das „Feuerwerk“ in mehreren Explosionen das gesamte Firmengelände und die umliegenden Wohngebiete zerstört. Nur einem glücklichen Umstand

ist es zu verdanken, dass sich in den umliegenden Wohnhäusern wegen des schönen Wetters nicht mehr Personen aufhielten.

Welche Konsequenzen sind aus diesem Unglück zu ziehen? In Europa hat Deutschland „die Nase vorn“. Die Lagervorschriften und die Klassifizierung werden von der BAM als unabhängige Behörde überprüft. Bei den Lägern ist die BAM zuständig, die Kontrolle erfolgt durch die Landesbehörden. Das Problem liegt hier in teilweise nicht abgestimmter Koordination. Ein weiteres Problem sind Lager

von nebenberuflichen Feuerwerkern. Hier wird die Novelle des Sprengstoffgesetzes, die auch Großfeuerwerke mit einschließt, sicher Klärung bringen. Weiterhin muss eine verstärkte Kontrolle der Anlandungen in den Häfen erfolgen. Und letztendlich ist eine einheitliche Handlungsweise in Europa, und damit auch in den Niederlanden, erforderlich. Aber Vorschriften müssen auch befolgt und beachtet werden sowohl von den Behörden als auch von den Herstellern. Und dies ist das „Problem Enschede“.

Kohlenstoffverbindungen im Raum (Teil 2)

Alicyclische Verbindungen

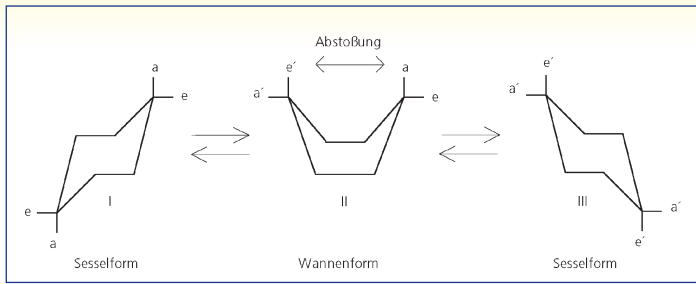
Wolfgang Werner, Münster

Die freie Drehbarkeit um die C–C-Bindung ist bei der Bildung von Ringen aus tetraedrischen Kohlenstoffatomen eingeschränkt und führt zu besonderen Phänomenen im räumlichen Aufbau. Bei kleinen Ringen erhöht die Ringspannung durch starke Abweichung vom Te-

traederwinkel ($109^{\circ}28'$) die Reaktivität. Im ebenen Cyclopentan mit einem Bindungswinkel von 108° sind es die H/H-Interferenzen, die das Molekül in eine Umschlag oder eine Halbsesselform drängen.

Nahezu spannungsfrei ist das Cyclohexan (Abbildung 1). Es liegt

Abbildung 1:
Raumstrukturen
von Cyclohexan;
a=axial,
e=äquatorial
a' aus a in Struktur I,
e' aus e in Struktur I



bei Zimmertemperatur zu 99 % in der Sesselform vor, die gegenüber der Wannenform energetisch begünstigt ist. Bei den Substituenten unterscheidet man die axiale (a) und die äquatoriale (e) Stellung.

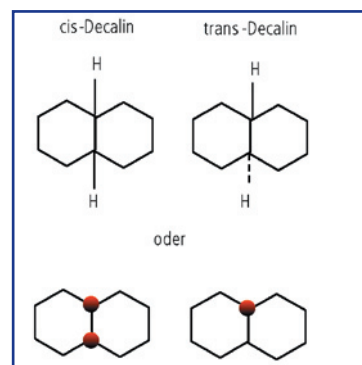
Die Umwandlung der Konformationen ineinander ohne Lösen und Neubildung von Bindungen, das heißt das Umklappen erfolgt über eine verdrehte Form, die man als Twist-Form bezeichnet. Beim Umklappen der Formen werden axiale Substituenten zu äquatorialen umgekehrt. Dass das Gleichgewicht die Sesselform begünstigt, liegt nicht nur an der Ringspannung, sondern an der gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten, das heißt selbst der H-Atome, die sich in der Wannenform gegenseitig stark behindern. Selbst in Ethan ist die freie Drehbarkeit um die C–C-Bindung, wenn auch gering, behindert. Die H-Atome ordnen sich vornehmlich auf Lücke an (gestaffelt, engl. staggered). Größere Substituenten am Cyclohexan nehmen aus sterischen Gründen bevorzugt äquatoriale Position ein.

Zur besseren Übersichtlichkeit bildet man gesättigte Ringsysteme als regelmäßige Vielecke ab (Abbildung 2). Stehen zwei Substituenten auf der gleichen Seite einer Ebene (Molekülebene, Papiere-

bene bzw. Projektionsebene), so bezeichnet man die Substitution als cis. Bei trans-Verbindungen stehen sich die Substituenten gegenüber.

Bei der Sesselform ergeben sich dabei verschiedene Paarungen der Konformationen der Substituenten (Tabelle1), wobei diese bei der in der Ebene projizierten Darstellung nicht erkannt werden können. Bei disubstituierten Cyclohexenen treten außer der Vielzahl der Isomeren auch noch in einigen Fällen Enantiomere auf, das heißt Paare von Isomeren, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.

Abbildung 3:
cis- und trans-Decalin mit unterschiedlicher räumlicher Darstellung der Wasserstoffatome



Isomer	Konformation
cis-1,2	e,a ↔ a,e
trans-1,2	e,e ↔ a,a
cis-1,3	e,e ↔ a,a
trans-1,3	e,a ↔ a,e
cis-1,4	e,a ↔ a,e
trans-1,4	e,e ↔ a,a

Tabelle1 :
Disubstituierte Cyclohexane

Durch „Kondensation“ von zwei Molekülen Cyclohexan erhält man je nach Verknüpfung trans-Decalin oder cis-Decalin, das heißt Decahydronaphthalin (Abbildung 3).

Substituenten bzw. Bindungen unterhalb der Papierebene werden durch gebrochene Linien dargestellt und mit α bezeichnet. Ausgezogene Linien oder die Markierung mit einem Punkt entsprechen Bindungen auf den Betrachter hin, die mit β gekennzeichnet werden.

Im Steroidgerüst sind drei Cyclohexanringe (A, B und C) und ein Cyclopentanring (D) miteinander verknüpft (Abbildung 4). Die Ringe A und B können cis- oder trans-verknüpft sein, die Ringe B und C sind stets trans-ständig. Die Ringe C und D sind meist trans-ständig, kommen aber auch cis-verknüpft vor.

Das Steroidgerüst liegt vielen wichtigen Naturstoffen zum Beispiel Hormonen) zu Grunde. Der Name leitet sich von griech. stereo starr und auch räumlich ab, worauf auch der Begriff Stereochemie zurückgeht.

Abbildung 2:
übliche Darstellungsart gesättigter Ringsysteme

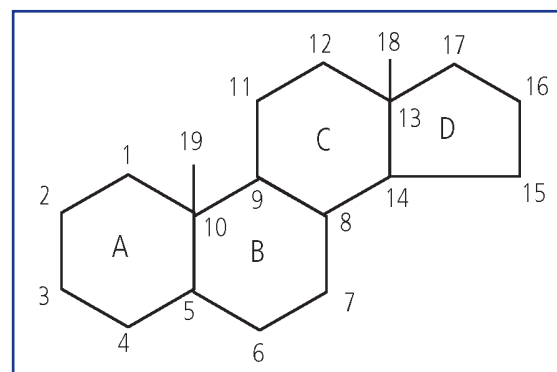
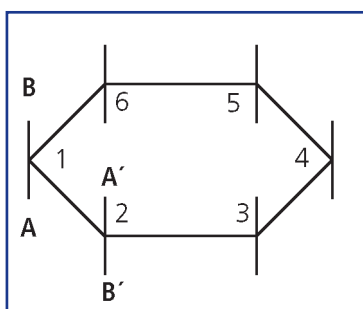


Abbildung 4:
Steroid-Grundgerüst

statt mit trockenem Trägergas mit befeuchteter Luft gearbeitet werden. Bei der Anreicherung der Analyten ist man nicht auf Adsorption beziehungsweise Ausfrieren beschränkt. Es lassen sich auch derivatisierende Anreicherungstechniken (zum Beispiel für die Untersuchung von Isocyanaten) verwenden. So können die Untersuchungen auf die gewünschten Substanzen optimiert werden. Weiterhin ist es möglich, den Konzentrationsverlauf der Gesamtemissionen mittels FID oder anderen geeigneten Online-Detektoren zu verfolgen. Da das Entgasungsrohr einen deutlich größeren Innendurchmesser als die bei der dynamischen Headspace verwendeten Probenröhrchen besitzt, können damit größere und somit repräsentativere Proben gemessen werden. Das Entgasungsrohr ist weniger für die Qualitätskontrolle im Routinebetrieb geeignet als vielmehr für Spezialuntersuchungen in der Forschung und während der Produktentwicklung.

Emissionskammer

In einer Emissionskammer lassen sich die Verhältnisse im Innenraum sehr gut simulieren. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftwechsel, Luftgeschwindigkeit und Raumbeladung lassen sich je nach Fragestellung gezielt einstellen. Die Proben können in unzerkleinerter Form untersucht werden. Die Messungen sind nicht auf einzelne Materialien beschränkt. Ganze Bauteile, Möbel und Geräte können bei entsprechender Prüfkammergröße untersucht werden. Derzeit sind Emissionskammern mit einem Volumen von 35 cm³ bis mehr als 50 m³ im Einsatz [18].

Die mit den flüchtigen Substanzen beladene Luft aus der Emissionskammer kann mit den verschiedensten analytischen Methoden untersucht werden. Neben der anreichernden und derivatisierenden Probenahme und anschließender Untersuchung mittels GC oder HPLC kommen Online-Detektoren (zum Beispiel FID) und olfaktometrische Methoden zum Einsatz. Durch den Einbau einer gekühlten Glasplatte in die Emissionskammer lassen sich gezielt Substanzen untersuchen, die für den Foggingeffekt verantwortlich sind [19]. Als Ergebnis erhält man vor allem Ausgleichskonzentrationen in µg/m³ beziehungsweise in Geruchseinheiten/m³ sowie Informationen über die Emissionsraten und Emissionsmassenströme.

Die weitgehende Anpassung der Messbedingungen in der Emissionskammer an die realen Verhältnisse im Innenraum macht die Methode sehr aussagefähig aber auch langsam und sehr teuer. Für die produktionsbegleitende Qualitätskontrolle ist die Methode deshalb wenig geeignet. Als standardisierte Methoden, die auch für Leder verwendet werden, sind vor allem die VDA 276 [20], die DIN V ENV 13419-1 [25] und die RAL RG 430 [26] zu nennen.

Nach der RAL RG 430 werden Leder zum Beispiel bei 23 °C und 45 % relativer Luftfeuchte bei einer Luftwechselrate von 1 h⁻¹ mit einer Raumbeladung von 1 m²/m³ untersucht. Am Ausgang der Prüfkam-

mer werden der Geruch (Notenskala von 1 bis 5), Formaldehyd und ausgewählte VOC's bestimmt. Die ausgewählten VOC's werden einzeln quantifiziert, unbekannte VOC's als Toluoläquivalent. Die Summe aller VOC's darf nach 28 Tagen nicht größer als 700 µg/m³ (600 µg/m³ für VOC's mit Siedepunkt 50 – 250 °C und 100 µg/m³ für VOC's mit Siedepunkt > 250 °C) sein.

Die Ergebnisse, die mit der Emissionskammer erhalten werden, unterscheiden sich von denen der statischen und dynamischen Headspace. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse für ein Automobileder gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Chromatogramm der Emissionskammeruntersuchung leicht-, mittel- und schwerflüchtige Verbindungen etwa gleichverteilt sind.

FLEC

Die in Skandinavien entwickelte FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) ist ein Spezialfall einer Emissionskammer [21]. Die FLEC ist für die Untersuchung der Emissionen aus flächenhaften Materialien konzipiert. Die Oberfläche der Probe ist gleichzeitig die Kammerwand. So sind zerstörungsfreie Messungen im Labor und vor Ort möglich. Die Luft strömt durch Öffnungen am Rand der FLEC in die Kammer. In der Mitte der FLEC befindet sich der Auslass für die Probenahme (Abbildung 9). Im Gegensatz zu anderen Emissionskammern, die die Kammerluft aktiv durchmischen, sind die Strömungsverhältnisse in der FLEC laminar.

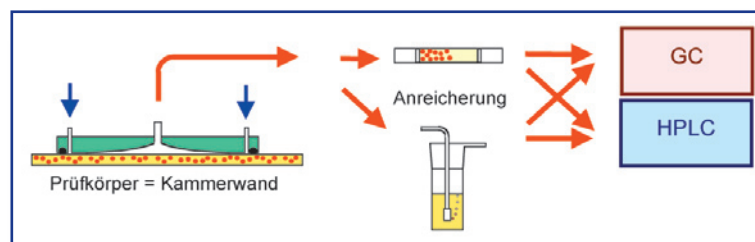
Es kann mit befeuchteter Luft gearbeitet werden. Eine Regelung der Temperatur ist jedoch nicht möglich. Dieser Nachteil kann ausgeglichen werden, wenn man die Messungen in entsprechend klimatisierten Räumen durchführt. Wie bei anderen Emissionskammern und beim Entgasungsrohr kann die Probenahme auf die interessierenden Substanzen optimiert werden. Die Methode ist nicht automatisierbar.

Bedingt durch die Konstruktion der FLEC ist die Raumbeladung und der Luftwechsel in der Kammer sehr hoch. Als Ergebnisse dieser Methode erhält man Emissionsraten und Ausgleichskonzentrationen die zum Teil mit den Ergebnissen größerer Emissionskammern vergleichbar sind. Für Leder spielt diese Methode zur Zeit kaum eine Rolle, auch wenn es prinzipiell möglich ist, flüchtige Substanzen aus Leder mit dieser Methode zu untersuchen.



AUFsätze

Abbildung 9:
Prinzip der FLEC-Zelle



Fogging

Die Foggingprüfung ist eine seit Jahren fest etablierte Methode zur Untersuchung der Emission schwererflüchtiger Verbindungen aus Materialien des Fahrzeuginnenraums. Mit der gewählten Versuchsanordnung soll die Abgabe von Substanzen aus aufgeheizten Innenraummaterialien und die Kondensation an der Innenseite der Scheiben simuliert werden. Die Probe wird dabei in einer genau standardisierten Apparatur eine definierte Zeit auf zum Beispiel 100°C erwärmt. Die flüchtigen Verbindungen werden bei zum Beispiel 21 °C auf einer Aluminiumfolie bzw. auf einer Glasplatte kondensiert.

Die Auswertung erfolgt im Falle der Aluminiumfolie gravimetrisch. Das Ergebnis wird als „Kondensierbare Bestandteile“ bezeichnet und in mg angegeben. Im anderen Fall wird die Veränderung des Reflexionsverhaltens der Glasplatte gemessen. Als Ergebnis erhält man den sogenannten Reflektometerwert als Maß für die Veränderung der Reflexionseigenschaften der Glasplatte. Die Werte für die kondensierbaren Bestandteile und die Reflektometerwerte sind nur sehr bedingt miteinander vergleichbar.

Im Rahmen mehrerer Ringversuche einer gemeinsamen Arbeitsgruppe der TEGEWA und des VGCT wurde kürzlich festgestellt, dass die reflektometrische Methode für die Beurteilung des Foggingverhaltens von Leder wegen schlechter Reproduzierbarkeiten und Vergleichbarkeiten nicht geeignet ist [22]. Methoden zur Bestimmung des Foggingverhaltens sind in der DIN 75201 Teil A und B [27] und in zahlreichen Methoden der Automobilhersteller standardisiert. Im Dezember 2001 ist der Entwurf der DIN EN 14288 zur Bestimmung der Foggingeigenschaften von Leder [28] erschienen.

Geruchsprüfung

Die Geruchsprüfung wird nach wie vor für die Charakterisierung von Innenraummaterialien eingesetzt.

Grund dafür ist die Tatsache, dass trotz umfangreicher Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden der Emissionsanalytik nicht alle für den Geruch dieser Materialien verantwortlichen Substanzen identifiziert werden können.

Die Geruchsprüfung besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil wird die Probe unter definierten Bedingungen in einem geschlossenen System gelagert. Dieser Prozess entspricht der statischen Headspace, nur dass größere Gefäße und damit auch größere Proben verwendet werden. Als Gefäße werden zum Beispiel verwendet: 100 ml Glasflaschen, Einweckgläser (1l), Exsikkatoren und Probebeutel für die Olfaktometrie. Im zweiten Teil wird der mit den geruchsrelevanten Verbindungen beladene Dampfraum durch mehrere Testpersonen beurteilt. Dabei können zwei verschiedene Verfahren benutzt werden. Im einfacheren Fall riechen die Testpersonen direkt an der Öffnung des Gefäßes und beurteilen den Geruch nach einem vorgegebenen Notensystem, das in der Regel Bewertungen von „nicht wahrnehmbar“ über „wahrnehmbar, nicht störend“ und „störend“ bis „unerträglich“ beinhaltet (VDA 270 [23]).

Diese Vorgehensweise entspricht einer Mischung von hedonischer und olfaktometrischer Geruchsbeurteilung. Als zweites Verfahren wird die Olfaktometrie eingesetzt. Die Testpersonen bekommen die Probenluft mit unterschiedlichen Verdünnungen verabreicht und müssen die Verdünnung herausfinden, bei der der Geruch gerade noch beziehungsweise gerade nicht mehr wahrnehmbar ist. Aus den entsprechenden Verdünnungsstufen lässt sich so die Geruchsschwelle bzw. die Geruchsstoffkonzentration in Geruchseinheiten pro m³ (GE/m³) bestimmen. Über das verwendete Luftvolumen und die Probeneinwaage lässt sich das Ergebnis auch in GE/g umrechnen.

Obwohl die Geruchsprüfung, die als „Detektor“ die menschliche Nase benutzt, sehr subjektiv ist, lassen sich durch eine entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen die Schwankungen der Ergebnisse soweit reduzieren, dass für die Praxis verwertbare Informati-

Flüchtige Substanzen im Leder

Alkane	C4-C24 unverzweigt, verzweigt, Pristan
Aromaten	Toluol, Ethylbenzol/Xylol, Alkylbenzole C3 - C16, Alkyl-naphthalene
Aldehyde	C1-C12 gesättigt, ungesättigt, mehrfach ungesättigt (besonders Formaldehyd, Hexanal, Nonanal), Alkylfuran (Ethylfuran, Pentylfuran)
Ketone	Aceton, MEK, Cyclohexanon, C4 - C10
Lösemittel	NMP, MPA, Butylacetat, Ethylacetat, Propylencarbonat, Propylenglycoldiacetat
Alkohole	Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol, langkettige und verzweigte Alkohole, Fettalkohole
Glycole	Methoxypropanol, Butylglycol, Propylenglycol, Butyldiglycol, Glycolether, Dipropylenglycolmethylether, Dipropylenglycoldimethylether Ethoxyethoxyethanol u.a.
Säuren	Ameisensäure, Essigsäure, Fettsäuren (C8 – C18)
Stabilisatoren	CMK, OPP, TCMTB, BHT, dimeres BHT
andere Verb.	Phenol, Weichmacher, Trimethylsilanol, Siloxane, SO ₂ , Chloralkane, Phosphorsäureester, Fettsäureester

onen erhalten werden können. Dazu gehört einerseits eine gut reproduzierbare Probenvorbereitung (statische Headspace) und eine sehr sorgfältige Auswahl der Testpersonen. Die Geruchsbeurteilung nach VDA 270 bringt bei Leder allerdings einige Probleme mit sich. Während für alle anderen Materialien letztlich die Bewertung „nicht wahrnehmbar“ angestrebt wird, soll bei Leder der Geruch „deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend“ sein. Das bedeutet, Noten besser 3 sind eigentlich unerwünscht.

Die Kenntnisse im Zusammenhang mit dem Ledergeruch sind zur Zeit noch sehr lückenhaft. Zwar ist bekannt, dass vor allem die Fettungsmittel und die Nachgerbstoffe den Geruch beeinflussen, von den für den Geruch letztlich verantwortlichen Substanzen sind nur wenige eindeutig identifiziert. Zu den Quellen der flüchtigen Verbindungen aus Leder zählen vor allem die Zurichtung, die Fettungsmittel und die Gerbstoffe. Aber auch alle anderen bei der Lederherstellung verwendeten Hilfsmittel kommen als Emissionsquelle in Frage (zum Beispiel Tenside).

Bemerkungen

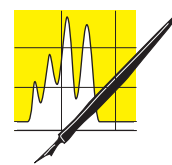
Die große Vielfalt an methodischen Möglichkeiten zur Bestimmung von Emissionen aus Innenraummaterialien wirft immer wieder die Frage auf, ob die Ergebnisse miteinander vergleichbar oder sogar ineinander umrechenbar sind. Diese Frage ist eindeutig mit „**Nein!**“ zu beantworten (siehe Beispiele). Trotzdem gibt es einige Fälle, bei denen trotz sehr unterschiedlicher Versuchsanordnungen Ergebnisse erhalten werden, die eine gewisse Korrelation zeigen (zum Beispiel [24]). Diese Fälle sind aber Ausnahmen. In der Regel sind die Ergebnisse von Emissionsuntersuchungen nur bei identischen Meßbedingungen miteinander vergleichbar.

Die Zurichtung ist vor allem für die Emission der Lösemittel und der Glycole/Glycoether verantwortlich. Die Fettungsmittel sind vor allem die Quelle der langkettigen Alkane, der Fettalkohole, der Fettsäuren und deren Ester sowie der Aldehyde und Furane. Dass Hexanal, Ethylfuran und Pentylfuran besonders häufig auftreten, hängt mit der Lage der Doppelbindungen in den ungesättigten Fettsäuren der natürlichen Fette zusammen. An diesen Doppelbindungen werden die Fettsäuren oxidativ gespalten, wobei sich die entsprechenden Aldehyde und Furane bilden können [8].

Literatur

- [1] H. Lüßmann-Geiger „Geruch im Automobil-Innenraum – ein Überblick“, 3. Workshop Geruchsbewertung und –minderung von Kunststoffen, Kassel 26.04.2001, S. 2-1 bis 2-6
- [2] R. Munz „Luftführung im Kraftfahrzeuginnenraum“, aus „Emissionen im Kraftfahrzeuginnenraum“ Kurzfassung zum Bericht des BMBF-Projektes „Entwicklung und Erprobung von Standard-Meßverfahren für die Bewertung des fahrzeugeigenen Beitrages zu organischen Luftverunreinigungen in Fahrgasträumen von Personenkraftwagen“ 1990-1996

- [3] J. Wegner, G. Schlüter „Die Bedeutung des Luftwechsels für die Luftqualität von Wohnräumen“, aus „Luftqualität in Innenräumen“ Hrsg. K. Aurand, B. Seifert, J. Wegner, Gustav-Fischer-Verlag 1982
- [4] J. Witthauer, H. Horn, W. Bischof „Raumluftqualität“ C.F. Müller Karlsruhe 1993
- [5] H. Schulz „Methodische Möglichkeiten zur Bestimmung von Emissionen aus Innenraummaterialien“ 4. Freiburger Polymertag 1999, C1-C15
- [6] U. Meyer, K. Möhle, P. Eyerer, VDI-Bericht Nr. 1060 (1993) 399-408
- [7] M. Fischer; E. Böhm, K.-R. Brenske „Erkennung und Bewertung von Schadstoffemissionen aus Möbellacken“ Erich Schmidt-Verlag Berlin, 1994
- [8] T. Salthammer, Chemie in unserer Zeit 28 (1994) 280-290
- [9] T. Salthammer, R. Marutzky, WKI-Mitteilung 661/1996 (aus Bagda et. al. „Emissionen aus Beschichtungsstoffen“ Kap. 7, S. 75-94)
- [10] U. Meyer, Dissertation 1995, Universität Stuttgart
- [11] S. Solinger, K. Levsen, G. Wunsch, Atmospheric Environment 27B (1993) 183-192
- [12] U. Meyer, K. Möhle, P. Eyerer, L. Maresch, Staub-Reinhaltung der Luft 54 (1994) 137-142
- [13] VDA 277 „Nichtmetallische Werkstoffe in der Kfz-Innenausstattung – Bestimmung der Emissionen organischer Verbindungen“, 1/1995
- [14] VDA 275 „Formteile für den Fahrzeuginnenraum – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Meßverfahren nach der modifizierten Flaschenmethode, 7/1996
- [15] H. Schulz „Leder mit definiertem Geruch“ BMWi-Forschungsvorhaben 633/98 Abschlußbericht vom 30.09.2000
- [16] U. Meyer, K. Möhle, P. Eyerer, Proceedings of Indoor Air '93 2 (1993) 489-494
- [17] a) PB VWL 709 „Analyse der Emission flüchtiger und kondensierbarer Bestandteile aus Fahrzeuginnenraummaterialien mittels Thermodesorption“, Ausgabe vom 19.07.2000
b) VDA 278 – Entwurf vom November 2001 „Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen“
- [18] T. Salthammer, R. Marutzky, WKI-Mitteilung 661/1996 (aus Bagda et. al. „Emissionen aus Beschichtungsstoffen“ Kap. 7, S. 75-94)
- [19] U. Meyer, K. Möhle 15. Seminar FGU Berlin (1995) 29-52
- [20] VDA 276 „Bestimmung organischer Emissionen aus Bauteilen für den Kfz-Innenraum mit einer 1 m³-Prüfkammer“, März 2000
- [21] P. Wolkoff Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 56 (1996) 151-157
- [22] H. Francke „Bestimmung des Foggingverhaltens von Werkstoffen der Kfz-Innenausstattung“ Leder & Häute Markt 8 (2000) 30-33
- [23] VDA 270 „Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung“ 11/1992
- [24] T. Salthammer, E. Schriever, R. Marutzki, Toxikol. Environ. Chem. 40 (1993) 121-131
- [25] DIN V ENV13419-1 Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren; 1999
- [26] Güte und Prüfbestimmungen für Möbel RAL RG 430, Teil Schutz von Umwelt und Gesundheit vom 28.06.2001
- [27] DIN 75201 Bestimmung des Foggingverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung; 1992
- [28] Entwurf DIN EN 14288 Leder – Physikalische und mechanische Prüfungen – Bestimmung der Fogging-Eigenschaften; 2001



AUFsätze

Einsatzmöglichkeiten von kapillaren Tauchmesssonden

**Heinrich Stöber, Elmar Weckenbrock, Eugen Most, Prof. Dieter Beckmann, Heiligenstadt
Dr. Hasson Mana, Dr. Uwe Spohn, Halle**

Die Fließanalytik erfährt in letzter Zeit speziell in Routinelaboratorien mit einem hohen Probendurchsatz wegen der relativ einfachen Automatisierung einen Aufschwung. Diese gestiegene Akzeptanz ist auch in den verstärkten Bemühungen um eine Einbindung der Fließanalytik in das nationale und internationale Normungssystem begründet. Fließverfahren zur Bestimmung von Ammonium, Nitrat, Nitrit und NO_x liegen bereits als DIN vor. Die Bestimmung von Chlorid und Phosphat sowie Phenol nach Destillation und nach Extraktion befinden sich in der Bearbeitung durch den DIN- Arbeitskreis „Fließanalytik“.

Üblicherweise ist mit Fließanalytik ein System zur Fließinjektionsanalyse (FIA) oder zur kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) gemeint. Beide Systeme werden in der Normung erfasst. Die Vorteile dieser Techniken sind allerdings überwiegend auf den Laboreinsatz beschränkt. Um die Fließanalytik im verstärkten Maße auch der Prozess- und Feldanalytik zugänglich zu machen, bedarf es anderer Lösungsansätze. Ein aussichtsreicher Weg besteht darin, die Vorteile der Fließanalyse, insbesondere der Flow Injection Analysis, wie hohe Reproduzierbarkeit und leichte Automatisierbarkeit mit den Vorteilen von Tauchmesssonden, wie

Die Autoren (von oben):

Der Diplomchemiker **Heinrich Stöber** studierte 1977-1982 Studium an der TH Leuna- Merseburg und ist seit 1994 Laborleiter am Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. Heiligenstadt. **Elmar Weckenbrock** schloss 1973 das Studium an der Fachschule für Maschinenbau Schmalkalden als Diplomingenieur und arbeitete 1992-2000 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am obigen Institut in Heiligenstadt. Der Diplomchemiker **Eugen Most** studierte 1978-1983 an der Saratower Staatlichen Universität und arbeitete 1995-1999 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am obigen Institut in Heiligenstadt. Seit 2001 ist er Mitarbeiter bei MG Oberflächensysteme GmbH & Co. **Prof. Dieter Beckmann** beendete 1981 sein Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena als Diplomphysiker und ist seit 1992 wiss. Direktor des Instituts für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. und Fachbereichsleiter Analysenmesstechnik. Seit 1999 hat er eine Professur an der Fachhochschule Jena. **Dr. Hasson Mana** (ohne Bild) schloß sein Studium der Biochemie an der Martin-Luther-Universität Halle 1990 als Diplombiochemiker ab. Er promovierte 1998. **Dr. habil. Uwe Spohn** studierte von 1978-1987 Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle. 1996 erfolgte die Habilitation. Er ist Arbeitsgruppenleiter –Biosensoren am Inst. für Biochemie der Univ. Halle.

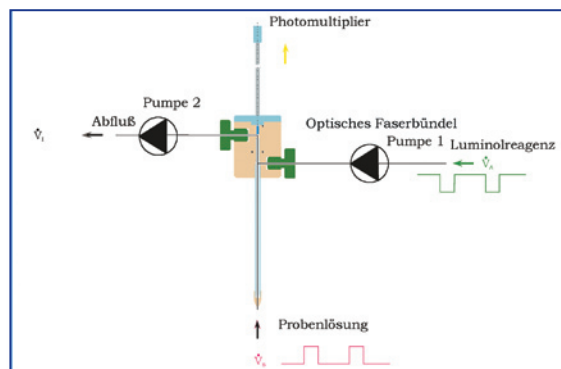
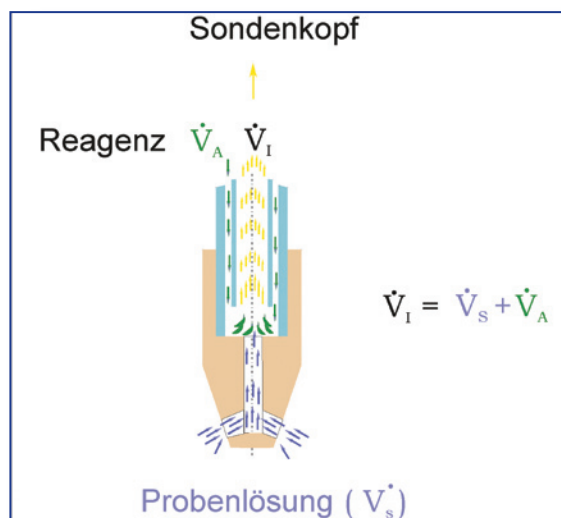


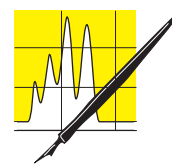
Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise einer kapillaren Tauchmesssonde

kurze Ansprechzeiten, geringen Platzbedarf und Vor-Ort-Messung zu kombinieren. Dazu wurden ausgehend von koaxialen Kapillarsystemen *in situ* kalibrierbare und konditionierbare Tauchmesssonden entwickelt.

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen kapillaren Tauchmesssonde, der zum Beispiel für die chemiluminometrische Detektion von Wasserstoffperoxid und anderen Oxidationsmitteln angewendet werden kann. Das Grundprinzip beruht darauf, dass die Flussraten zunächst im inneren Lumen V_I und im äußeren Lumen V_A der Sonde auf den gleichen Wert eingestellt werden und während der Detektion die Flussrate V_I vergrößert oder die Flussrate V_A verringert wird. Beim Ansaugen durch das innere Lumen führt dies zu einem Ansaugen von Probenlösung, die in der Sondenspitze mit einer über das äußere Lumen heran transportierten Reagenz- oder Konditionierlösung *in*

Abbildung 2: Sondenspitze





situ vermischt wird. Man unterscheidet zwischen der gepulsten Arbeitsweise, bei der die Probenlösung hydrodynamisch in eine andere kontinuierlich fließende Lösung injiziert wird und der Arbeitsweise, bei der beide Lösungen kontinuierlich vermischt werden. Die gepulste Arbeitsweise entspricht einem FIA-Verfahren mit hydrodynamischer Injektion, bei der sich das injizierte Probenvolumen durch Multiplikation der Ansaugzeit t_{inj} mit der Differenz $V_I - V_A = V_S$, dem Volumenfluss der Probenlösung, ergibt.

Entsprechend Abbildung 2, die die vergrößerte Sondenspitze zeigt, wird die Probenlösung unmittelbar am Messort konditioniert und gegebenenfalls mit einem Reagenz derivatisiert. So können Interferenzen maskiert und der Analyt durch Redox-, Komplex- und Säure-Basen-Reaktionen in eine leichter detektierbare Substanz umgewandelt werden. Darüber hinaus können am Eingang zum äußeren Lumen Standardlösungen zudosiert werden, was die Möglichkeit zur *in situ* Kalibrierung eröffnet.

Die innere Kapillare ist über eine möglichst kurze Leitung mit einem Detektor verbunden. Es besteht auch die Möglichkeit, miniaturisierte Detektoren in die innere Kapillare zu integrieren oder die Kapillarenoberfläche zu funktionalisieren, was zu sehr kurzen Analysenzeiten und hohen Probenfrequenzen führen kann.

Ansprechverhalten kapillarer Tauchmesssonden

Zur ersten angenäherten Validierung einer im gepulsten Regime betriebenen Tauchmesssonde wurde der Vergleich mit der konventionellen FIA herangezogen, was unter anderem auf einen Vergleich mit der kon-

ventionellen Probeninjektion durch ein Injektionsventil hinausläuft. Als Modellreaktionen wurden die Fluoreszenzdetektion von Chininsulfat in schwefelsaurer Lösung sowie die photometrische Phosphatbestimmung entsprechend des DIN- Entwurfs 38405-D 30 [1] herangezogen.

Bei der fluorimetrischen Detektion von Chininsulfat wurden die Reproduzierbarkeiten der gemessenen Peakhöhen, die Verdünnungsfaktoren D (definiert als „Dispersion“ nach [2]) sowie die Ansprech- und die Ausspülzeiten verglichen. Zwischen den Injektionen wurden die Volumendurchflussraten bei der FIA und der Tauchmesssonde auf $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Während der Probeninjektion in die Spitze der Tauchmesssonde wurde das Verhältnis der inneren V_I zur äußeren Flussrate V_A auf 5,0 eingestellt, wozu während der Injektionszeit t_{inj} entweder die innere Flussrate erhöht oder die äußere Flussrate verringert wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

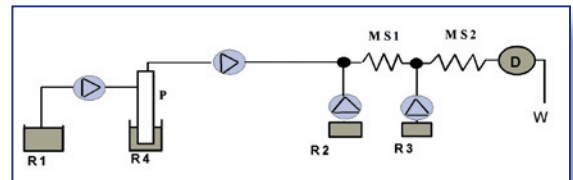
Die Injektion durch ein konventionelles Injektionsventil zeigt bei den kleineren Probenvolumina eine etwas höhere Präzision, ein Unterschied der bei größeren Probenvolumina nahezu aufgehoben bzw. umgekehrt wird. Hingegen werden mit der Tauchmesssonde signifikant kleinere Verdünnungsfaktoren D erreicht, was einen nicht unbeträchtlichen Empfindlichkeitsvorteil bedeutet. Die Ansprechzeiten vom Moment der Injektion bis zur Detektion sind in etwa gleich, wobei in der konventionellen FIA der Herantransport der Probenlösung zum Injektionsventil addiert würde. Auch die Ausspülzeit, das heißt, die Zeit bis zur Basislinienrückkehr ist bei der im Pulsregime betriebenen Tauchmesssonde deutlich kürzer. Die Verkürzung der reinen Detektionszeit pro Probeninjektion um 25 bis 49 % bedingt in Verbindung mit der *in situ* Probennah-

Injektionseinrichtung	Probenvolumen [µl]	Dispersionskoeffizient D	RSD [%]	Ansprechzeit [s]	Ausspülzeit [s]
Tauchsonde	36,6	4,93	3,5	67	156
Erhöhung v_I	66,7	2,58	4,5	63	157
Probe 1 µM	90,0	1,92	2,4	61	163
Tauchsonde	36,6	4,53	3,5	66	166
Erhöhung v_I	66,7	2,41	2,5	63	165
Probe 10 µM	90,0	1,83	2,1	58	201
Tauchsonde	36,6	4,03	2,6	73	158
Verringerung v_A	66,7	2,36	4,3	78	180
Probe 1 µM	90,0	1,75	1,3	80	195
Tauchsonde	36,6	3,68	3,3	70	162
Verringerung v_A	66,7	2,15	2,5	73	180
Probe 10 µM	90,0	1,72	2,6	80	195
Injektionsventil	36,6	5,40	2,3	66	234
Probe 1 µM	66,7	3,30	1,9	70	237
	90,0	3,02	2,9	77	240
Injektionsventil	36,6	3,92	1,5	73	240
Probe 10 µM	66,7	3,18	1,2	78	244
	90,0	2,88	0,9	81	249

Tabelle 1: Ergebnisse zur Chininsulfatbestimmung durch eine konventionelle FIA - Anordnung mit Injektionsventil im Vergleich zur hydrodynamischen Injektion in die Tauchmesssonde

Abbildung 3: Orthophosphatbestimmung mittels FIA;

R1: Trägerstrom (destilliertes Wasser) 0,75 ml/min;
 R2: Hexaammoniummolybdat 10 g/L in 0,5M H₂SO₄; 0,9ml/min;
 R3: Zinn(II)-chlorid 0,2 g/L Hydrazinsulfat 2 g/L in 0,5M H₂SO₄ 0,6 ml/min;
 R4: Probe; P: Probenahmeeinrichtung; MS: Mischstrecken; D: Detektor; W: Waste.



me am Messort einen wesentlichen Vorteil der vorgeschlagenen Messsondentechnik.

Die photometrische Bestimmung von Orthophosphat nach Derivatisierung zur Molybdophosphorsäure und anschließender Reduktion ist eine der ersten Methoden, die auch als fließanalytische Methode Detektion in den nationalen und europäischen Normen verankert werden soll. Als Reduktionsmittel dient eine schwefelsaure, hydrazinsulfathaltige Zinn(II)-chloridlösung. Die Detektion des so gebildeten Molybdänblaus ist dann bei einer Wellenlänge von 880 nm mit einem photometrischen Aufbau vorzunehmen. Abbildung 3 zeigt den Versuchsaufbau, der sowohl mit einem klassischen Schleifeninjektionsventil als auch mit der als Probeninjektionssystem fungierenden Tauchmesssonde betrieben wurde.

Alle Messbedingungen, die Reagenzienzusammensetzung und -konzentrationen, Fördergeschwindigkeiten, Probenvolumen und die Länge der Verbindungsleitungen und der Mischstrecken wurden konstant gehalten. Mit den beiden Injektionssystemen wurden beim gleichen Injektionsvolumen und unter sonst gleichen Bedingungen die in Abbildung 4 gezeigten Kalibrierkurven im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/l gemessen.

Obwohl die Flüssigkeitsströme mit pulsierenden Peristaltikpumpen gefördert wurden, lieferten beide Injektionstechniken lineare Kalibrierkurven mit guten Korrelationskoeffizienten von 0,9998 (Tauchsonde) und 0,9994 (Injektionsventil). Auf Grund der geringeren Dispersion führt die Tauchmesssonde zu einer etwas höheren Empfindlichkeit bei sonst nahezu gleichen Leistungsparametern.

Die Tauchmesssonde ermöglicht es zudem, die Probenlösung am Ort der Probenahme mit dem ersten Reagenz zu vermischen und schon in der inneren Kapillare zu derivatisieren, wodurch deutlich kürzere Ansprechzeiten und eine weiter verringerte Verdünnung der Probenzone erreichbar sind.

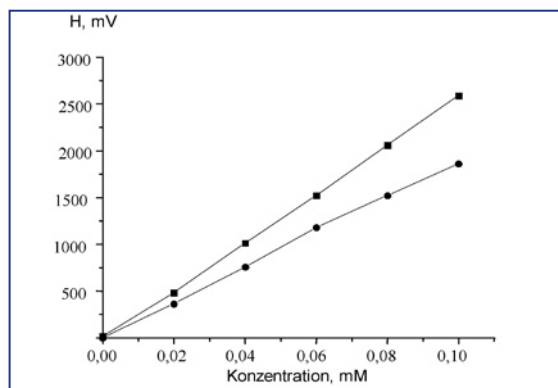


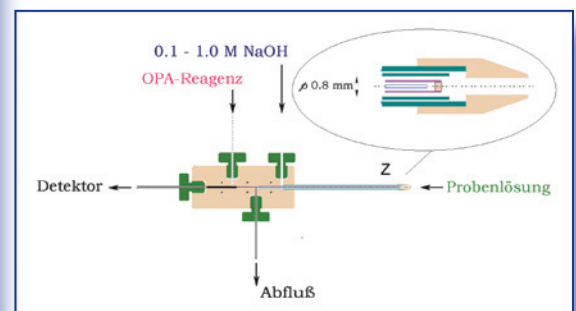
Abbildung 4: Vergleich der Kalibrierkurven: Tauchsonde (oben), Injektionsventil (unten).

Kapillare Messsonden zur Bestimmung permeabilisierender Analyte

Um die Selektivität der vorgeschlagenen Tauchmesssonden zu erhöhen, können zum Beispiel Membrantrennschritte integriert werden. Abbildung 5 zeigt den Aufbau einer solchen Tauchmesssonde [3], bei der im inneren Lumen eine Hohlfasermembran mit innerer Ableitkapillare angeordnet ist. Untersucht wurden die dialytische Analytabtrennung und die Abtrennung durch Gasdiffusion nach Umwandlung des betreffenden Analyten in eine flüchtige Form. Als besonders erfolgversprechend erwiesen sich die Untersuchungen zur Detektion gaspermeabilisierender Substanzen [4]. Durch die *in situ* Vermischung der hydrodynamisch injizierten Probenlösung mit einem ausgewählten Konversionsreagenz, im einfachsten Fall, zum Beispiel mit einer Lauge oder einer Säure, wird der Analyt in eine flüchtige Form überführt. Tabelle 2 fasst einige der untersuchten Beispiele zusammen. Auch Redoxreaktionen, wie die Synproportionierung von Chlorid und Chlorat eignen sich zur Überführung eines nichtflüchtigen Analyten in eine flüchtige Form. Prinzipiell wird gegenüber nicht flüchtigen und nicht in eine flüchtige Form überführbaren Substanzen eine stark verbesserte Selektivität erreicht.

Die gasdialytisch arbeitende Tauchmesssonde besteht aus konzentrisch angeordneten Edelstahlkapillaren mit Innendurchmessern von 0.9 mm (Außenkapillare) bzw. 0.5 mm (Innenkapillare). Der Sondenkopf besteht aus PEEK (Polyetheretherketon). Als Pumpen wurden Spritzenkolbenpumpen eingesetzt. Die in der Innenkapillare angeordnete Hohlfasermembran besteht aus mikroporösem Polypropylen (Typ Q3/2, Firma ENKA, Wuppertal) mit einem Innendurchmesser von 600 µm, einer Wandstärke von 200 µm und einer Porengröße von

Abbildung 5: Tauchmesssonde mit integriertem Membrantrennschritt



Analyt	Konversion	Rekonversion/Derivatisierung
NH_4^+	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 + \text{OPA} + \text{Thioglycolat} \rightarrow \text{Isoindolderivat}$
HS^-	$\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$
HSO_3^-	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2 + 2 \text{OH}^- + \text{NH}_4^+ + \text{OPA} \rightarrow \text{Isoindolderivat}$
CN^-	$\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN}$	$\text{HCN} + \text{OPA} + \text{Glycin} \rightarrow \text{Isoindolderivat}$
HCO_3^-	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 5 \text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

Tabelle 2: Analytkonversionen in Tauchmesssonden mit integrierter Membran - Gas - Diffusion

nominal $0,2 \mu\text{m}$. Die wirksame Länge der Hohlfasermembran ist 75 mm .

Photometrische Ammoniakbestimmung durch Detektion der pH-Verschiebung in der Akzeptorlösung

Bei der Bestimmung von Ammoniak/Ammonium wird die Probenlösung nach der hydrodynamischen Injektion in die Sondenspitze sofort mit einer $0,1 \text{ M}$ NaOH-Lösung vermischt. Die so konditionierte Lösung fließt an der Außenwand der Hohlfasermembran zum Abfluss. Dabei diffundiert vorhandener bzw. gebildeter Ammoniak über das gasgefüllte Porensystem der Hohlfasermembran in einen Akzeptorlösung, in dem der Ammoniak möglichst vollständig in das nichtflüchtige Ammonium umgewandelt wird.

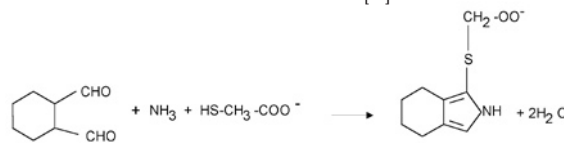
So kann Ammoniak zum Beispiel durch photometrische Detektion der Farbänderung eines Säure-Basenindicators bei $\lambda = 620 \text{ nm}$ bestimmt werden. Als Akzeptorlösung wird dann zum Beispiel eine $0,03 \text{ mM}$ Bromkresolgrünlösung in einem auf $\text{pH } 4,1$ eingestellten Acetatpuffer angewendet, so dass bei einer Wellenlänge von 620 nm detektiert werden kann. Werden durch Verringerung der äußeren Pumpgeschwindigkeit V_A auf 20% $100 \mu\text{L}$ Probenlösung injiziert, kann Ammonium im Bereich von $0,01$ bis 10 mM NH_4^+ bei hoher Linearität der Kalibrierfunktion (Abbildung 6) bestimmt werden.

Bei Konzentrationen größer $0,5 \text{ mM}$ lassen sich relative Standardabweichungen um oder unter 1% ($n = 5$) erreichen. Der lineare Messbereich dieses Verfahrens entspricht dem Anwendungsbereich, der im genormten Fließinjektionsverfahren für Ammonium, EN ISO 11732-E23 [7] angegeben ist. Der einzige wesentliche Unterschied zum DIN-Verfahren ist die Verwendung einer Hohlfasermembran an Stelle einer Flachmembran.

Ammoniakbestimmung nach Derivatisierung mit Phthalaldehyd

Das gasdialytisch abgetrennte Ammoniak kann auch in einem Reagenz der Zusammensetzung $7,5 \text{ mM}$ Phthalaldehyd (OPA), 30 mM Thioglycolat, $0,4 \text{ M}$

Natriumborat, $\text{pH } 10,5$, in dem die Derivatisierungsreaktion (1) abläuft und damit in das nichtflüchtige Isoindolderivat überführt werden [5]:



Das entstehende 1-Carboxymethylisindol zeigt bei 415 nm ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, bei dem es zur Aussendung von Fluoreszenz bei einem Emissionsmaximum bei 485 nm kommt. Ammoniak kann deshalb sowohl photometrisch als auch fluorimetrisch detektiert werden. Das Reagenz wurde in Anlehnung an das methanolisch/wässrige und mit OPA/2-Mercaptoethanol arbeitende Roth-Reagenz [6] entwickelt. Eigene Untersuchungen zeigten, dass bei Verwendung von Thioglycolat, 2-Mercaptoethansulfonsäure und N-Acetylcystein völlig ohne organische Lösungsmittel auskommende und bei Raumtemperatur schnell reagierende Reagenzien hergestellt werden können.

Mit dem OPA/Thioglycolat-Reagenz kann Ammonium im Konzentrationsbereich zwischen $0,1 \mu\text{M}$ und 2 mM mit exzellenter Linearität bestimmt werden. Mit diesem Detektionsprinzip wurden über einen längeren Zeitraum Wasserproben aus einem Fließgewässer (Geislede, Heiligenstadt) auf ihren Ammoniumgehalt hin untersucht. Die Proben wurden nach DIN 38406 E 5 [7] sowie mit der Tauchsonde direkt und mit einem Standardadditionsverfahren, bei dem 10 , 20 und $30 \mu\text{M}$ Ammonium zudosiert wurden, unter-

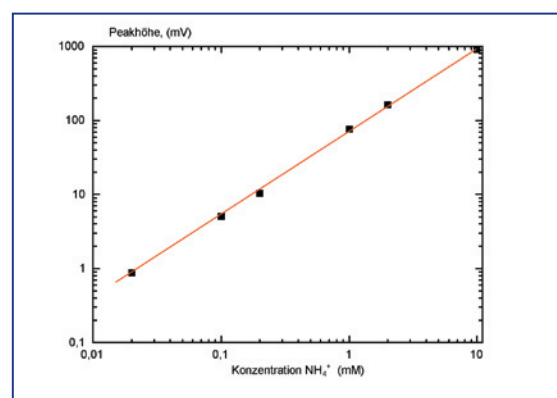


Abbildung. 6 Kalibrierfunktion der photometrisch – gasdialytischen Detektion von Ammonium

Tabelle 3:
Die Ergebnisse der Ammoniakbestimmung in den realen Proben, n=5 Parallelbestimmungen.

Lfd. Nr.	DIN-Verfahren (1) μM	Direkte Messung (2) μM	Standardaddition (3) μM
1	10,8 \pm 0,1	9,82 \pm 0,35	12,8 \pm 0,8
2	10,1 \pm 0,1	9,00 \pm 0,18	9,76 \pm 0,18
3	6,64 \pm 0,12	6,76 \pm 0,12	5,71 \pm 0,18
4	3,47 \pm 0,06	4,41 \pm 0,18	5,71 \pm 0,18
5	21,4 \pm 0,3	23,1 \pm 0,6	22,3 \pm 0,8
6	44,1 \pm 0,5	40,7 \pm 0,7	47,5 \pm 1,2
7	32,4 \pm 0,4	31,3 \pm 0,6	35,4 \pm 0,5

sucht. Tabelle 3 fasst die entsprechenden Ergebnisse zusammen. Die Korrelationsanalyse zwischen den Methoden 1 bis 3 führt zu folgenden Koeffizienten: $R_{12} = 0,9956$, $R_{13} = 0,9976$ und $R_{23} = 0,9930$ und zu guter Übereinstimmung bei mikromolaren Ammoniumkonzentrationen. Tabelle 4 demonstriert die schon ohne Membrantrennschritt durch die vorgeschlagene fluorimetrischen Ammoniumdetektion in einer konventionellen FIA-Anordnung erzielten Selektivitäten. Durch den integrierten Membrantrennschritt kann sowohl bei Anwendung der Dialyse als auch der Gasdiffusion der Einfluss von Trübstoffen ausgeschaltet werden. Der Gasdiffusionsschritt erhöht die Selektivität gegenüber nichtflüchtigen primären Aminen noch weiter. Das Ansprechverhalten der gasdialytisch arbeitende Tauchmesssonde ist bei Anwendung von 0,1 M NaOH als Konditionierlösung im Bereich von pH 9 bis pH 2 weitgehend pH-unabhängig.

Zusammenfassung

Die vorgestellten kapillaren Tauchmesssonden ermöglichen die in situ Konditionierung und Derivatisierung der zu bestimmenden Analyte am Ort der Probenahme. Die Integration eines Membrantrennschrittes führt zu verbesserter Selektivität und eröffnet die Möglichkeit zur in situ Kalibrierung durch Zuführung von Standardlösungen über das äußere Lumen

Interferenz	Verhältnis der für die Interferenzen zu den für 1mM Ammonium gemessenen Peakhöhen	
	1 mM Interferenzsubstanz	10 mM Interferenzsubstanz
Ammonium	1.000	1.000
Hydroxylamin	0.005	0.017
Hydrazin	0.001	0.010
Nitrit	0.014	-
Methylamin	0.001	0.010
Ethanolamin	0.001	0.009
Diaminoctan	0.002	0.010
Histamin	0.000	0.001
Anilin	0.001	0.004

Tabelle 4 Selektivität der fluorimetrischen Ammoniumdetektion nach Gasdialyse, Detektion der Interferenzen mit 1mM Ammonium (siehe auch [8])

zur Sondenspitze. In den Tauchmesssonden können komplette durchflussanalytische Verfahren, wie zum Beispiel die FIA (Flow Injection Analysis) durchgeführt werden.

Es können zu analogen FIA-Methoden vergleichbare Reproduzierbarkeiten und Empfindlichkeiten erzielt werden, wobei mit den vorgestellten Tauchmesssonden jedoch kürzere Ansprechzeiten erzielt werden. Sonst typische, durch Kontamination der Probenlösung, Verflüchtigung des Analyten, Nebenreaktionen verursachte Probenahmefehler können vermieden oder zumindest wesentlich verringert werden. Die Standzeit der gasdialytischen Tauchmesssonden ist im Vergleich zu konventionellen Gassensoren verbessert, da die Trennmembran nur während einer kurzen Zeit mit der Probenlösung kontaktiert ist und ansonsten mit starker Lauge beziehungsweise Säure gespült wird.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung der Arbeiten (Az 05 725).

Literatur

- [1] Deutsche Einheitsverfahren der Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen EDIN 38405-D 30 Bestimmung von Orthophosphat mit Fließanalyse
- [2] Ruzicka, J.; Hansen, H.E.: Flow Injection Analysis; J. Wiley & Sons, New York 1981
- [3] Spohn, U.; Fuhrmann, B.; Weckenbrock, E.; Most, E.; Janasek, D.; Beckmann, D., In situ konditionierbare Sensorsysteme für die Umwelt – und Prozeßanalytik, in G. Henze, M. Köhler, J.P. Lay (Hrsg.): „Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen“, Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [4] Spohn, U.; Fuhrmann, B.; Beckmann, D.; Weckenbrock, E.; Stöber, H.; Most, E.; Tauchmeßsonde zur Bestimmung permeabilisierender Analyte, Patent Nr. 197 15 440, erteilt am 27.08.1998.
- [5] Mana, H.; Spohn, U.: Anal. Chim. Acta 325 (1996), 93-104
- [6] Roth, M.: Anal. Chem. 43 (1971) 880-882
- [7] Deutsche Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchungen EN ISO 11732- E23: „Bestimmung von Ammoniumstickstoff mit der Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion“ DEV- 40. Lieferung 1998.
- [8] Mana, H.; Spohn, U.: Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 825 – 829.

9. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie

Laser in aller Munde – schnelle RFA

Der Deutsche Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie (DASp) veranstaltete am 4. und 5. März 2002 zusammen mit der Fachhochschule Münster, dem Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig und dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Dortmund, das 9. Anwendertreffen „Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie“, das in 26 Vorträgen einen Überblick über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der in hohem Maße industriell genutzten Atomspektrometrie vermittelte. Hierbei wurde insbesondere der Einsatz der Laser-Emissionsspektrometrie für unterschiedliche industrielle Fragestellungen berücksichtigt. Das Ziel dieser Anwendertreffen ist es, Forschung und Industrie zusammenzuführen, um den Erfahrungsaustausch zu fördern und neue Entwicklungen anzuregen.

Die diesjährige Tagung, die sich erfolgreich an die seit 1994 jährlich durchgeführten Veranstaltungen anschloss, wurde von mehr als 150 Teilnehmern besucht, wobei wiederum eine Reihe von Firmen ihre neuesten Geräte- und Produktentwicklungen präsentierte. Das Treffen wurde erneut zu einem fruchtbaren Erfahrungsaustausch genutzt, was durch die rege Beteiligung an den Diskussionen nach den Vorträgen und die intensiven Gespräche in den Pausen zum Ausdruck kam. Für die Organisation waren Prof. Dr. J.A.C. Broekaert, Leipzig, Dr. J. Flock, Duisburg, Prof. Dr. A. Janßen, Münster, und Prof. Dr. R. Klockenkämper, Dortmund, verantwortlich.

Im ersten Vortrag über den „Stand und Perspektiven der Laser-

Emissionsspektrometrie“ (R. Noll, V. Sturm) wurde ein Überblick des derzeitigen Entwicklungsstandes und der ersten industriellen Anwendungen (s. unten) gegeben. Danach wird die Verfügbarkeit neuer Laserstrahlquellen sowohl grundlegende Forschungsarbeiten als auch innovative Entwicklungen und neue Anwendungen der Laser-Emissionsspektrometrie fördern.

Die „Vergleichende analytische Untersuchung an festen Schlackenproben mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz- und Laser-induzierter Breakdown-Spektrometrie“ (U. Bianchi, H. Falk, J. Heckel, R. van Driel, D. Wissmann) führte in die industrielle Praxis und betraf ein Problem der metallurgischen Prozessanalytik. Zur Prozesssteuerung bei der Stahlproduktion wird u.a. die Zusammensetzung der anfallenden Schlacke herangezogen, wobei die Ergebnisse in kürzester möglicher Zeit vorliegen müssen. Zur Verkürzung der Analysenzeit wird versucht, die Zusammensetzung der Schlackenphase direkt an einer festen, glasförmig erstarrten Probe zu ermitteln.

Als Verfahren kommt sowohl die Laser-induzierte Breakdown-Spektrometrie (LIBS) als auch die Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) in Betracht. Bei beiden Methoden hat die Probenbeschaffenheit Einfluss auf die Präzision der Analyse. Es hat sich gezeigt, dass die RFA aufgrund der Erfassung eines größeren Probenbereiches wesentlich präzisere Ergebnisse als die LIBS liefert. Betrachtungen aus metallurgischer Sicht ergänzten diese Ausführungen (G. Doujak, R. Mertens, W. Ramb) und stellten die durch LIBS möglichen zeitlichen Vorteile heraus. Denn bei der LIBS wird der Laser sowohl für den Materialabtrag als auch zur Plasmaerzeugung verwendet,

so dass eine aufwendige Probenvorbereitung entfallen kann. So wurde z.B. für die betrieblichen Anforderungen ein spektrometrischer Prototyp entwickelt, um die Gesamtanalysezeiten für Schlacke von sechs bis 18 Minuten auf etwa drei Minuten reduzieren zu können.

Optimierungen der Messmethode und der Auswertung führten zu einer Präzision der Analyseergebnisse, die eine Anwendung in der betrieblichen Routine in Aussicht stellen (M. Kraushaar, R. Noll, H.-U. Schmitz). Da LIBS die Untersuchung sowohl von Roheisen als auch von Schlacke ermöglicht, ergibt sich dadurch nicht nur die Möglichkeit einer Minimierung der Probenvorbereitungszeit, sondern auch eine Reduzierung des Kosten- und Wartungsaufwandes, da keine zusätzlichen Probenvorbereitungsaggregate erforderlich sind (U. Thurmann, S. Längen, J. Flock). Schließlich lässt sich LIBS mit Erfolg zur Untersuchung von beschichteten und unbeschichteten Metallen, insbesondere auch in mobilen Messsystemen für Online- und Vor-Ort-Prüfungen, (F. Hilbk-Kortenbruck, M. Höhne, R. Noll, M. Freit, H. Joosten, H. Falk) sowie zur Untersuchung von Seigerungen und Einschlüssen in Stählen im Rahmen der Prozesskontrolle einsetzen (H. Mittelstädt,

Tagungsort war das ISAS in Dortmund. Zusammen mit dem ISAS in Berlin gehört es zur Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz e.V. (WGL), der Zusammenschluss von derzeit 79 wissenschaftlich, rechtlich und wirtschaftlich eigenständigen Forschungsinstituten und wissenschaftlichen Serviceeinrichtungen in Deutschland.



G. Müller). Für die Detektion von Additiven in technischen Kunststoffen wurde ein Sensorsystem als Teil einer Pilotsortieranlage entwickelt, das auf drei spektroskopischen Modulen besteht, von denen eines auf LIBS basiert. Dieser Sensor erlaubt es, sowohl die Polymer-Matrix zu identifizieren (NIR/MIR), als auch die kritischen umweltbelastenden Additive zu detektieren und auf diese Weise unzulässig belastete Kunststoffe dem werkstofflichen Recycling zu entziehen (M. Stepputat, R. Noll, R. Miguel).

Weitere Beiträge waren der Verkürzung der Messzeiten oder der Verbesserung der Präzision bei der Funktionemissionsspektrometrie (OES) von Metallen (K. Slickers), der Bestimmung von Phasenanteilen in Metallen (Fe, Al, Zn) nach Art, Größe und Anzahl mittels OES (E. Müller, C. Zuber, J.-M. Böhlen), dem Einsatz der Glimmentladungs-OES für die Bulk-Analyse in der Produktionsüberwachung und Qualitätsprüfung (H. Lehmkämpfer) und der direkten Bestimmung von Metallen in Ölen mittels Laser-Ablation in Verbindung mit der Plasma-Flugzeitmassenspektrometrie im Rahmen der qualitätssichernden Untersuchungen von petrochemischen Roh- und Syntheseprodukten sowie zur Überwachung des metallischen Abriebs in Schmierstoffen (Früherkennung eines beginnenden Verschleißes und somit Vermeidung von Schäden an Motoren- und Maschinenteilen) (N.H. Bings) gewidmet.

Einen breiteren Raum nahmen entsprechend dem Tagungsmotto die Beiträge zur Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ein. Den eindrucksvollen Einstieg in diese Thematik bot der Vortrag „100 Jahre Nobelpreis – von den X-Strahlen zur modernen Röntgenspektrometrie (K. Ohls, J. Flock). Die nachfolgende Aufzählung der problemorientierten Berichte verdeutlicht die Anwendungsbreite und die heutige Bedeutung der RFA. Dabei erregten die Untersuchungen zur verbesserten Bestimmung von Spurenelementanteilen

durch neuere Softwareentwicklungen (W. Grim), zur Optimierung der Probenpräparation bei der RFA von Oxiden, Boriden, Siliciden und Carbiden von Metallen der 4. Nebengruppe des Periodensystems (J. Peters, B. Kauczor), die Entwicklung optimaler Messstrategien bei der RFA von Ölen durch moderne Matrixkorrekturmethode (A. Bühler) ebenso ungeteilte Aufmerksamkeit wie die neueste Entwicklung eines robusten tragbaren RFA-Systems unter Verwendung einer kleinen, digitalen Röntgenröhre mit Kohlenstoffanode (B.W. Boyer, B.J. Price, R. Eis), der Bericht über Fortschritte bei der Geräteentwicklung für Röntgenfluoreszenz- und Röntgendiffraktionsmessungen (R. Yellipeddi, D. Bovin, F. Girod) oder der Einsatz der RFA zur Schmelzwannenkontrolle in der Glasindustrie (A. Walther, O. Anderson).

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen entsteht ein Verschleiß wertvoller Formwerkzeuge. Um diesen als Funktion verschiedener Verfahrensparameter zu quantifizieren, kann mit Erfolg die Online-RFA eingesetzt werden (P. Hoffmann, R. Fox, A.N. Dedik, H.M. Ortner). Bei neuen Konzepten in der standardlosen RFA wird eine direkte Korrelation zwischen dem gemessenen Spektrum und den gesuchten Konzentrationen hergestellt (K. Mauser, K. Behrens), die Kombination einer neuen standardlosen Software (IQ+) und der entsprechenden Hardware ermöglicht die schnelle Scan-basierte Übersichtsanalyse und ihre Quantifizierung in weniger als zwei Minuten (W. Grim).

In Medikamenten werden häufig Schwermetallionen eingebaut, die bei radiologischen Untersuchungen z.B. als Tracer genutzt werden. Um die Wirksamkeit dieser Medikamente besser abschätzen zu können, ist es erforderlich, genau den Anlagerungsort dieser Medikamente zu kennen. Eine Möglichkeit für die Charakterisierung dieser Verteilungen bietet die Bestimmung der Elementverteilung durch die Anregung der

Röntgenfluoreszenz z.B. in dünnen Gewebeschnitten (W. Ebert, M. Haschke). Zur Lösung kulturhistorischer Fragestellungen, z.B. durch die Elementanalyse historischer Böden, eröffnet die Totalreflexion-RFA neue Wege (A. von Bohlen, H. Brink-Kloke, C. Althoff).

Zum Abschluss verdienen zwei Beiträge der besonderen Erwähnung. Zum einen wurde über erste Erfahrungen mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie an der Röntgenstrahllinie der BAM, Berlin, bei BESSY II berichtet. Zu den ersten Anwendungen gehören die Bestimmung neutronendotierten Nickels in Reinkupfer, die Homogenitätsbestimmung einer ionenstrahlimplantierten Sb-Schicht in Silicium sowie die Bestimmung von Cu- und Zn-Anteilen in Linien von Bleistiftzeichnungen A. Dürers aus dem Jahre 1520 (M. Radtke, S. Merchel, H. Riesemeier, W. Görner). Zum anderen wurde ein Wissenstransfer Deutschland-Südafrika, der auf einer von NRW geförderten Kooperation zwischen dem Border Technikon in East London/Südafrika und der Universität Duisburg beruht, am Beispiel der RFA aufgezeigt. Die Studierenden untersuchen derzeit die Anwendung der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Charakterisierung von heterogenen Bereichen in Fe-Basismaterialien (N. Mahbo, H.M. Kuß).

In einigen Wochen wird der Tagungsband mit der vollständigen Wiedergabe aller Beiträge gegen eine Gebühr von 15 Euro zur Verfügung stehen. Abschließend bleibt zu hoffen, dass dieses Anwendertreffen (Teilnahme kostenlos!) in seiner bewährten Form weitergeführt werden wird. Das 10. Anwendertreffen ist für den 5. und 6. März 2003 geplant. Veranstaltungsort: Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt. Anmeldungen an: Prof. Dr. A. Janßen, FH Münster, FB Chemieingenieurwesen, Stegerwaldstr. 39, 48565 Steinfurt (Fax: 02551 / 96 27 11, E-mail: janssena@fh-muenster.de).

Prof. Dr. Karl Heinz Koch

Neue Labors in Dresden und Berlin eingeweiht, andere gestrichen

Gebäude ja – BioParc nein

Neuere Labors im interdisziplinären Bereich von Chemie, Materialwissenschaften und Biologie wurden in Dresden und Berlin eingeweiht – aber in Dresden an anderer Stelle auch gestrichen.

Am 16. April 2002 wurde in Anwesenheit des Sächsischen Staatsministers für Wissenschaft und Kunst, Prof. Dr. Hans Joachim Meyer, des Staatssekretärs im Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dr. Uwe Thomas, des Präsidenten der Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz, Prof. Hans Olaf Henkel, sowie weiterer Persönlichkeiten aus Politik und Wissenschaft am Institut für Polymerforschung Dresden e. V. (IPF) der Laborneubau für ein interdisziplinäres Zentrum für Biomaterialien eingeweiht. Das Gebäude, für das im Dezember 2000 der Grundstein gelegt worden war, wurde gemeinsam vom IPF und der Technischen Universität Dresden errichtet. Die Baukosten in Höhe von 14 Mio. Euro stammen aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst sowie des Europäischen Fonds zur Regionalen Entwicklung.

In dem neuen Gebäude werden Arbeitsgruppen des IPF sowie des Instituts für Werkstoffwissenschaft und der Medizinischen Fakultät der TUD gemeinsam an Projekten der durch Biologie inspirierten Materialforschung arbeiten. Insgesamt werden mehr als 65 Mitarbeiter in den neuen Labor- und Büroräumen tätig sein. In enger Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern, Ingenieuren, Biologen und Medizinern wird hier und am Max-Planck-Institut für molekulare Zellbiologie und Genetik der neuartige, transdisziplinäre

Forschungsansatz „Molecular Bioengineering“ entwickelt, der die molekulare Biologie enger mit Chemie und Materialwissenschaft verbindet. Auf diese Weise soll der rasante Erkenntnisgewinn der Biologie noch besser bei der Gestaltung von neuen Materialien für wichtige Zukunftstechnologien in Medizin (Scaffolds für regenerative Medizin/Tissue Engineering), molekularer Analytik („Lab on Chip“) und Technik (bioinerte Oberflächen) genutzt werden.

Das neue Zentrum, das als Modell für den Aufbau weiterer Forschungsallianzen zwischen Leibniz-Instituten und Universitäten dienen kann, erhält den Namen „Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien“. Max Bergmann wirkte von 1921 bis 1933 als Direktor des damaligen Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung an genau der Stelle, an der sich heute das Gelände des IPF befindet (Hohe Straße 6). Im besten Sinne anwendungsorientierter Grundlagenforschung verpflichtet, konnte er hier in einer mit Problemen der Gerbereiindustrie befassten Einrichtung Pionierarbeit zur Strukturaufklärung von Proteinen und vor allem zu deren Synthese leisten.



Proteinstrukturfabrik in Berlin

Am 15. April wurde in Berlin der Standort Heubnerweg des Projektes „Proteinstrukturfabrik“ eingeweiht. Der BMBF-Leitprojektverbund Proteinstrukturfabrik wird über einen Zeitraum von fünf Jahren mit rund 16 Millionen Euro durch das BMBF gefördert. Der Verbund existierte in den ersten drei Jahren seiner Arbeit als „virtuelle Fabrik“ an vielen Standorten. Diese Zeit wurde genutzt, um neuartige Konzepte für die Hochdurchsatzanalyse von Proteinen zu realisieren und dafür eine wissenschaftliche Infrastruktur aufzubauen.

Die Proteinstrukturfabrik ist nun für die effiziente Bestimmung der räumlichen Struktur von Eiweißmo-

Das neue Gebäude in Dresden in der Ansicht von der Budapester Straße (Fotos: IPF).

Einweihung in Dresden (vordere Reihe): Prof. Dr. K. Lunkwitz (Wiss. Direktor des IPF), Prof. H.-O. Henkel (Präsident WGL), Prof. Dr. H. J. Meyer (Sächs. Minister für Wiss. und Kunst), Prof. Dr. H. Worch (Direktor Inst. f. Werkstoffwissenschaft TU Dresden; zweite Reihe: G. Mateika (Kaufmann. Direktor des IPF), Dr. U. Thomas (Staatssekretär im BMBF) und – leicht verdeckt – Prof. Dr. A. Mehlhorn (Rektor der TU Dresden).



lekülen mittels Röntgenbeugung und magnetischer Kernresonanzspektroskopie (NMR) vorbereitet. Die erarbeiteten Konzepte zur Automatisierung, Parallelisierung und Standardisierung von Arbeitsabläufen, wie sie bei der Genomsequenzierung bereits etabliert sind, können jetzt zur Anwendung kommen und weiter verfeinert werden. Die Proteinstrukturfabrik mit ihrer weitreichenden und beispielhaften Quervernetzung über Fach- und Einrichtungsgrenzen hinweg ist eines der am weitesten konkretisierten Vorhaben ihrer Art. Insgesamt tragen rund 40 Mitarbeiter zum Erfolg bei.

Nach Abschluss der ersten Phase wurde das ehemalige Kaiserin-Auguste-Viktoria Haus für die Zwecke der Proteinstrukturfabrik aus Mitteln des Fonds für Regionale Entwicklung der Europäischen Union (EFRE) umgebaut und mit dem Jahreswechsel 2002 bezogen. Mit der Eröffnung der Räume der Proteinstrukturfabrik beginnt nun die entscheidende Phase, die Produktion der Strukturen der Eiweiße. Neben dem Standort Heubnerweg in Charlottenburg ist die Proteinstrukturfabrik in Adlershof am Elektronenspeicherring BESSY II (Röntgendiffraktion) und in Buch am Forschungsinstitut für Molekulare Pharmakologie (NMR-Spektroskopie) aktiv.

Aus für BioParc Dresden

Die Freude über das neue interdisziplinäre Zentrum in Dresden ist sicherlich groß. Bedauern dürfte hingegen eine Entscheidung der Klaus Tschira Stiftung, gemeinnützige GmbH in Heidelberg, auslösen. Wie diese gerade bekannt gab, beendet sie ihre Bemühungen, den BioParc Dresden zu errichten und das Lingner Schloss zu diesem Zweck zu restaurieren. Nach rund zweijähriger Beschäftigung mit diesem Vorhaben sei Stifter und Kuratorium diese Entscheidung umso schwerer gefallen, als gerade in den letzten Wochen und Monaten die Landesregierung des Freistaates Sachsen, das Re-

gierungspräsidium Dresden, die Verwaltung der Landeshauptstadt Dresden, Professoren und Studierende der TU sowie viele Bürger den Stifter und die Mitarbeiter der Stiftung herzlich und engagiert ermutigt hätten, das Vorhaben weiterzuentwickeln. Ausschlaggebend für diesen Entschluss seien vorwiegend steuerrechtliche Gründe. Das „Aus“ betrifft sämtliche geplanten Baumaßnahmen der Klaus Tschira Stiftung (KTS) in Dresden.

Am 26. Februar dieses Jahres hatte die Klaus Tschira Stiftung bereits ihre Absicht bekannt gegeben, hinsichtlich der Pläne um das Lingner Schloss eine Denkpause einzulegen. Die Prüfung aller offenen Fragen ergab folgendes Bild:

Die völlig berechtigten Belange des Grünflächen- und Denkmalschutzes setzten Rahmenbedingungen für den geplanten Neubau: Die Nebenanlagen (Stellplätze, Hörsaal, Rechenzentrum) mussten unterirdisch und damit kostensteigernd vorgesehen werden, und: die vermietbare Nutzfläche im sicht-

baren Teil des Neubaus wäre zu gering für einen wirtschaftlichen Betrieb des BioParc.

Die Stiftung war nach eigenen Angaben grundsätzlich bereit, die jährliche Unterfinanzierung zu Gunsten neu gegründeter Unternehmen aus dem Bereich der Biowissenschaften durch einen Zuschuss auszugleichen. Unter anderem zu diesem Zweck war die Gründung der ‚Klaus Tschira Stiftung in Sachsen‘ in Form einer gemeinnützigen GmbH vorgesehen. Die in den letzten Monaten erfolgte steuerliche Prüfung des Vorhabens hätte jedoch ergeben, dass eine dauerhafte Unterfinanzierung nicht im Einklang mit den derzeit geltenden Steuergesetzen stehe und gegebenenfalls zum Entzug der Gemeinnützigkeit führe.

Aus diesen Gründen verzichtet die Stiftung auf alle weiteren Schritte zur Realisierung des BioParc Dresden. Anderen Standorten im Raum Dresden fehlte das einmalige Ambiente von Park und Schloss... *RK*

Mikroreaktionstechnik im Vormarsch

ICT baut „famoses“ System

Die Mikroreaktionstechnik findet jetzt ihren Weg auch in die Produktion: Einige Tonnen Feinchemikalien pro Jahr, die in Reaktionsgefäßen mit wenigen Millilitern Volumen entstehen, sind wohl realistisch.

Dies erklärt Dr. Stefan Löbbcke vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT so: „Mikroreaktoren können auch bei Betriebsunfällen keine großen Schäden anrichten, denn ihr Reaktionsvolumen ist dazu viel zu klein. Der wichtigere Grund ist jedoch ein anderer: Der Wärme- und Stofftransport werden wegen eines größeren Verhältnisses von Wandoberfläche zu Volumen dramatisch verbessert. Daher sind die chemischen Reaktionen leichter zu steuern.“ Ganz ähnlich ließe sich der Zusammenhang für

Stofftransportvorgänge ableiten: In stark miniaturisierten Gefäßen könnten Konzentrationsunterschiede leichter beherrscht und Stoffübergänge zwischen Phasen erheblich beschleunigt werden. Weniger Nebenprodukte und eine höhere Ausbeute des zu synthetisierenden Stoffes seien möglich.

Leider gibt es bislang laut ICT auf dem Markt kaum einheitliche Mikroreaktionssysteme. Hier greift FAMOS ein – die „Fraunhofer-Allianz Modulare Mikroreaktionssysteme“. Sechs Institute aus den Bereichen Werkstoffe und Bearbeitungsverfahren, Computersimulation und natürlich Chemie bündeln darin ihr Know-how. Gemeinsam entwickeln die Forscher Baukästen mit zueinander passenden Teilen (siehe dazu das Titelbild dieser CLB).

Chemie und Biotechnologie für Technische Assistenten

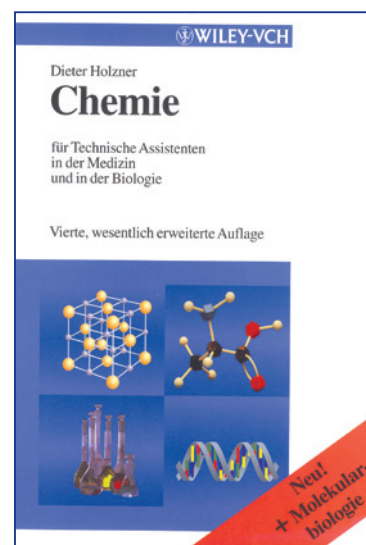
Dieter Holzner: **Chemie für Technische Assistenten in der Medizin und in der Biologie**. Vierte, wesentlich erweiterte Auflage. 478 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen und 27 Farbtafeln. Wiley VCH Verlags GmbH, Weinheim. ISBN 3-527-30340-5. Euro 44,90.

Dieses Lehrbuch ist zur Ausbildung von MTA und BTA im Fach Chemie gedacht. Für die Stoffauswahl waren die im Bundesgesetzblatt Teil I, 1994, Nr. 27 veröffentlichten Lehrinhalte für das Fachgebiet Chemie/Biochemie maßgebend. Darüber hinaus werden theoretische Grundlagen vermittelt, die zur Erlangung der in der „Berufsrahmenqualifikation für Biologisch-Technische Assistenten“ aufgeführten Fähigkeiten auf chemischen Fachgebieten erforderlich sind.

Trotz der großen Stoffmenge werden in einem Band – ohne Vorkenntnisse in Chemie vorauszusetzen – nach einer Einführung in die einzelnen Themen die Gebiete der Chemie, Biochemie, Molekularbiologie und Gentechnologie umfassend und unmittelbar aufeinander aufbauend dargestellt. Das im Anhang befindliche Glossar enthält etwa 300 leicht verständliche Begriffserklärungen und kann als kurzes Fachwörterbuch dienen. Das ausführliche Register am Ende des

Buches erleichtert das Auffinden bestimmter Themen und Stoffe. Eine Vertiefung der in den 41 Kapiteln dargestellten Grundlagen erfolgt durch Beschreibung von Anwendungen wie der Wirkung der Übergangsmetalle im Elektrolythaushalt des Menschen, der Persistenz aromatischer Halogenverbindungen in der Umwelt oder der Bedeutung eines Glycoproteins bei der Blutgerinnung im Organismus. Als Lernkontrolle fungiert ein Aufgabenteil am Schluß jedes Kapitels mit vielen Fragen aus den staatlichen Prüfungen der den letzte Jahre. Die Antworten sind am Ende des Buches zusammengefasst.

Fazit: Der Autor greift in diesem Fachbuch auf seine langjährige Erfahrung in Lehrtätigkeiten an den Fachschulen für Medizinisch-Technische Assistenten an der Universität Marburg und am Berufsförderungswerk München zurück. Besonders nach der Erweiterung um die modernen Gebiete der Biotechnologie wird dieses Buch weiterhin seinem Einsatz im Unterricht und auch beim Selbststudium, zum Beispiel zur Vertiefung von Chemie-Kenntnissen bereits im Beruf stehender Assistenten, gerecht werden. MB



Hilfe im Wasserlaboratorium

Walter Kölle: **Wasseranalysen – richtig beurteilt**. Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie. 357 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Wiley VCH Verlags GmbH, Weinheim. ISBN 3-527-30169-0. Euro 85,90.

Dieses Buch beruht auf dem im Wasserlabor gesammelten praktischen Erfahrungsschatz des Autors, der den nicht genau definierten Begriff „Wasseranalyse“ verständlicher machen will. Es setzt keine Chemie-Kenntnisse voraus und ist überwiegend nach allgemeinen chemischen Kriterien geordnet.

Grundlagen, die von den zu verwendenden Maßeinheiten über Ionenbilanzen bis zur Datenverarbeitung reichen, füllen die ersten Seiten. Weitere Kapitel beschäftigen sich mit Wasser-Typen, physikalischen, physikalisch-chemischen und allgemeinen Parametern. Exemplarisch sei der Parameter „Trübung“ herausgegriffen, zu dem der Leser etwas über die Entstehung und Beeinflussung von Trübung in verschiedenen Wässern wie Fließgewässern, Rohwässern oder Trinkwasser erfährt. Zugleich werden aber auch analytische Methoden zur Ermittlung der Trübung und die Grenzwerte nach EG-Trinkwasserrichtlinie als der jüngsten gesetzlichen Regelung in Fettschrift und die Regelungen nach der Trinkwasserverordnung in ihrer Fassung vom 05.12.1990 dargestellt.

Ebenso an der Praxis sind die folgenden Kapitel „Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Hauptkomponenten“, „Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Spurenstoffe“ und „Organische Wasserinhaltsstoffe“. Ein Sonder-Kapitel ist der „Calciumsättigung“ als besonders schwierigem Thema der Wasserchemie gewidmet. Weitere Kapitel informieren den Leser über „Mikrobiologische Parameter und Desinfektionsmittel“ und „Radioaktivität“. Wichtige Kürzel- und Begriffserläuterungen und Basis-Tabellen finden sich im Anhang. Schließlich gibt der Analysenanhang Beispiele für weitgehend unbelastetes Grundwasser, Fließgewässer, Aufbereitung durch Flockung uvm. Hier werden

Analysenformulare mit allen Parametern gezeigt und die einzelnen Analysenwerte im Text erläutert.

Fazit: Trotz der notwendigen Einfügung von Richtlinien und Verordnungen ist es dem Autor gelungen, die Beurteilung von Wasseranalysen mit allen Grundlagen und Konsequenzen interessant und leicht lesbar darzustellen. Dieses Buch wird nicht nur dem Wasseranalytiker von Nutzen sein, sondern auch dem allgemein interessierten Leser zum Verständnis von Wasseranalysen dienen. MB



Flussdiagrammsoftware ConceptDraw 1.71

Hoher Funktionsumfang, große Bibliothek

ConceptDrawProfessional ist ein Zeichenprogramm, mit dem schnell und komfortabel Flussdiagramme, Produktionsabläufe aber auch chemische Formeln oder elektrische Schaltpläne erstellt werden können. Die jüngste Version 1.7.1 läuft sowohl unter Windows als auch unter Macintosh und überzeugt mit gelungener Benutzerführung, einer ansehnlichen Grafkbibliothek sowie guten Im- und Exportmöglichkeiten.

Der Hersteller Computer Systems Odessa vertrieb seine Software bisher ausschließlich im Internet. Jetzt ist ConceptDrawProfessional auch in Fachhandel erhältlich, wenn auch zunächst nur in englischer Sprache. Das Programm arbeitet

palettenorientiert, stellt also alle wichtigen Funktionen und Befehle als Schaltflächen auf frei platzierbaren Werkzeugleisten zur Verfügung. Dadurch entfällt mühsames Suchen in den Menüs, was wiederum ein deutliches Mehr an Komfort und eine höhere Arbeitsgeschwindigkeit mit sich bringt.

Ein unverzichtbares Hilfsmittel zur schnellen Darstellung strukturierter Gedanken und Abläufe ist die integrierte umfangreiche Grafkbibliothek, die nach Themen sortiert ist. Im beiliegenden „Library Guide“ finden sich Überschriften wie „Flow Chart“, „Engineering“ und „Maps“. Selbst in der Standardversion von ConceptDraw findet man Randbereiche wie Verkehr, Innenarchitektur oder sogar „Total Quality Management“ (TQM). In der

man sich aber selber „basteln“. Mit dem Linienwerkzeug ist schnell eine weitere Linie in ein Dien eingezeichnet; Gruppieren der einzelnen Objekte empfiehlt sich gegen späteres ungewolltes Verschieben; das neue Bild wird als Benzol abgespeichert.

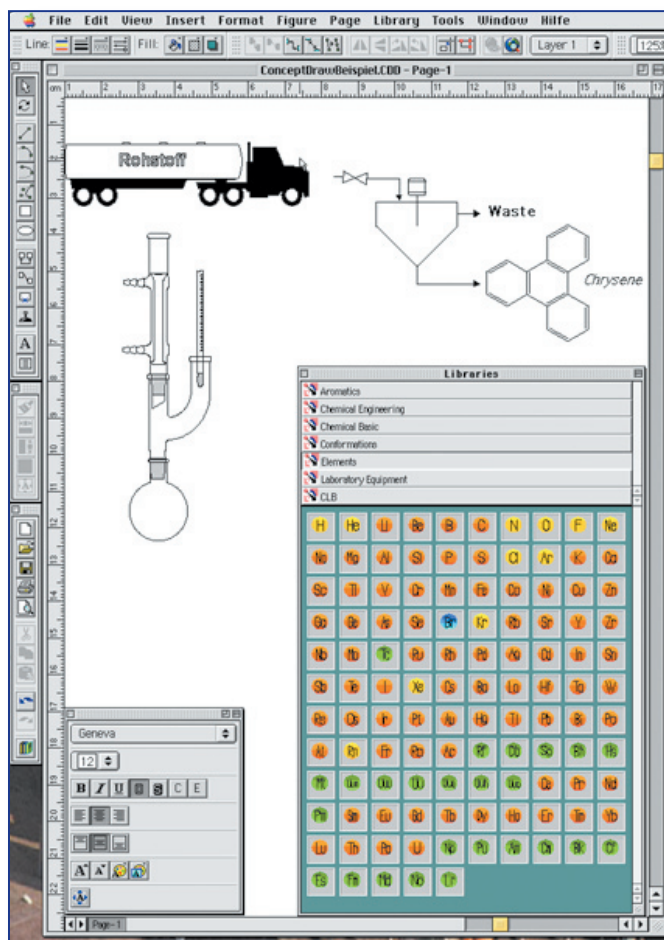
Die einzelnen Zeichenelemente sind frei drehbar und können auch an einem Raster ausgerichtet werden. Etwas gewöhnungsbedürftig ist das Auswählen eines Objektes, da zum Beispiel ein Klick in den Benzolring nicht ausreicht; vielmehr muß die Umrandung oder eine der Doppelbindungen getroffen werden. Dafür lassen sich Objekte aber automatisch miteinander verbinden und auch importierte Fotos oder Bilder sind einfach zu Handhaben und schnell eingebunden. Die so erstellten Formeln oder Organigramme eignen sich gut zur Integration in Datenblätter, Geschäftsberichte oder Broschüren, da ConceptDraw gängige Grafikformate wie JPEG, GIF, EPS oder PICT unterstützt.

Fazit: ConceptDraw 1.71 zeichnet sich durch einen hohen Funktionsumfang aus, der durch eine große Bibliothek ergänzt wird, insbesondere in der hier beschriebenen „Professional“-Version. Ergänzt wird dieser hohe Nutzwert durch eine sehr gute Im- und Exportfunktionalität – und das bei einem Preis von 135 Euro für die Standardversion und von 276 Euro (aufwärts) für die Professional-Version. Benutzer von Macintosh-Computersystemen dürfte freuen: ConceptDraw 1.71 ist das erste Flowchart-Programm, das das aktuelle Betriebssystem Mac OS X unterstützt. *Maren Bulmahn*

Infos:

Additive, Tel.: 06172 59050
www.additive-net.de
www.conceptdraw.com

Bildschirmfoto von ConceptDraw



Zu: „Stickstoffmonoxid – Neues vom Molekül des Jahres“ (CLB 03/2002, S. 103)

Sowohl Römpp Chemie-Lexikon als auch mein alter Holleman-Wiberg (1955) erzählen mir, dass Lachgas Distickstoffmonoxid ist, entgegen dem Bericht in der CLB, dort wird Stickstoffmonoxid als Lachgas bezeichnet. Ist eine Umbenennung an mir vorbei gegangen?

Hans Albert Görbig, Hamburg

Im Heft CLB, 53. Jahrgang, 3/2002, S.103 ist Ihnen ein schwerer Fehler unterlaufen. Stickstoffmonoxid ist keinesfalls Lachgas (Distickstoffmonoxid, Stickoxydul). Letzters wirkt tatsächlich euphorisierend

ersteres eher tödlich (Lungenödem).

Dr. Rolf Siefert, Ennigerloh

Ich gebe gern zu: die CLB ist meine Lieblings-Labor-Fachzeitschrift. Themen und „Schreibe“ liegen einfach auf meiner Wellenlänge. Doch heute muss ich mal ein bisschen meckern... In der CLB Nr. 3/2002 auf S. 103 lese ich zu meiner Überraschung: Das Gas Stickstoffmonoxid (NO, auch Lachgas genannt, weil es euphorisierend wirkt)... Nun, wer NO tatsächlich anstelle von N₂O inhaliert, dessen Freude

wird wohl nur von kurzer Dauer sein, und lachen werden allenfalls die Erben.....

Dr. Franz Kass, Düsseldorf

Liebe Leser, Sie haben natürlich Recht. Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, giftiges Gas, das sich in Wasser wenig löst. Bei tiefen Temperaturen liegt es in Form dimerer Moleküle als Distickstoffdioxid (N₂O₂) vor. Lachgas hingegen ist Distickstoffmonoxid, N₂O. Früher nannte man diese Verbindung auch Stickoxydul. Distickstoffmonoxid führt beim Einatmen zu narkotischen Zuständen.

Die Redaktion

Zu „Schulfach Naturwissenschaften“ (CLB 09/2001, S. M72)

Aufgrund meiner Erfahrungen und Beobachtungen während meiner langjährigen beruflichen Tätigkeit und im Rahmen der naturwissenschaftlichen Bildung im Schul- und Hochschulbereich bestehen bei mir erhebliche Zweifel, ob sich der offensichtlich am „grünen Tisch“ einer ministriellen Amtsstube entstandene Rahmenlehrplan zum Wohle der Schüler, das heißt zur sinnvollen, der heutigen Zeit angemessenen naturwissenschaftlichen Bildung, bei der die Erziehung zu kritikfähigen Menschen ein wesentliches Anliegen sein sollte, einsetzen lässt. Zur Begründung meiner Aussage möchte ich folgende Punkte anführen:

1. Das hessische Vorhaben kann nicht erfolgreich sein, wenn nach einer Umfrage die Hälfte der befragten Lehrer Schwierigkeiten hat, Inhalte von Fächern, die sie nicht studiert haben, zu vermitteln. Diese eingestandene Inkompetenz lässt sich auch nicht durch nachträgliche, zwangsläufig begrenzte Schulungsmaßnahmen der Schulaufsichtsbehörden beseitigen.

2. Eine gleichgewichtige Vermittlung der Lehrinhalte der drei naturwissenschaftlichen Fächer setzt aber eine entsprechende

Lehrerausbildung voraus, um dem Bildungsauftrag gerecht werden zu können. Diese Voraussetzung dürfte heute nur in Ausnahmefällen erfüllt sein. (Es hat allerdings bereits früher an Gymnasien Lehrer mit der Lehrbefugnis für alle drei Fächer gegeben. Ein anzustrebendes Ziel?)

3. In dem unter 2. erwähnten Zusammenhang ist die Feststellung interessant, dass nach der in der Notiz zitierten Umfrage von einem Fünftel der Lehrer angegeben wird, dass wesentliche Inhalte der einzelnen Naturwissenschaften im integrierten Unterricht nicht ausreichend vermittelt werden.

4. Von besonderer Bedeutung für eine umfassende schulische Bildung in den Naturwissenschaften ist die zur Verfügung stehende Wochenstundenzahl, die aus der oben zitierten Veröffentlichung leider nicht hervorgeht. Hier müssten m.E. in der gymnasialen Oberstufe zur Erreichung eines akzeptablen Bildungsziels 6 Stunden vorgesehen werden.

5. Ein weiterer Punkt ist der wahrscheinlich bestehende Mangel an geeigneten Lehrbüchern für diese neue Art der Wissensvermittlung, die mit den nötigen Querverweisen versehen und die Brücken zwischen den einzelnen Fächern herzustellen in der Lage sind.

6. In der erwähnten Studie heißt es unter anderem, dass fast von der Hälfte der Lehrer die Möglichkeit des fächerübergreifenden Arbeitens positiv empfunden wird. Das ist natürlich eine emotionale und keine sachlich fundierte Aussage, denn „positiv empfinden“ heißt noch nicht „positiv durchführbar sein“.

Anmerkung: Dem veröffentlichten Bericht liegen die Antworten von nur 50 Lehrern zugrunde. Diese Zahl besitzt sicher keine Repräsentanz für das Bundesland Hessen. Die Aussagen haben daher eher den Charakter eines Zufallsergebnisses. Aussagekräftige und zuverlässige Daten lassen sich nur aus einer wesentlich größeren Zahl von Antworten und dann aus dem gesamten Bereich der weiterführenden Bildung, das heißt von integrierten Gesamtschulen und Gymnasien, gewinnen.

Meine Empfehlung: Bis zur Erfüllung der notwendigen Voraussetzungen (siehe oben) sollten die drei naturwissenschaftlichen Fächer von Fachlehrern in bewährter Weise, aber eventuell unter Einführung von „Brückentunden“, die gemeinsam von den Lehrern und Schülern geplant und gestaltet werden könnten, unterrichtet werden.

*Prof. Dr. Karl Heinz Koch,
Dortmund*

Liebe Leserinnen, liebe Leser, bitte senden Sie Kritik (negativ wie positiv), Anregungen und Wünsche an uns, per Brief, Fax (06223-9707-41) oder e-Mail (redaktion@clb.de). Wir freuen uns über Ihre Beteiligung!



Universell und preisgünstig

Wartungsfreier, frequenzgesteuerter Antrieb ist für die Universalzentrifuge ROTOFIX 32 selbstverständlich. Über Wähltasten lassen sich die Zentrifugierparameter schnell und präzise auf einer Folientastatur eingeben. Während der Zentrifugation wird der IST-Zustand der Parameter angezeigt. Ein ergonomisch angebrachter Bügelverschluss dient zum bequemen und sicheren Schließen des Deckels. Die Drehzahl ist in 100 min⁻¹ Schritten, die Zeit in Minuten (max. 99 min) einstellbar. Auch Dauerlauf ist wählbar. Für ganze kurze Zentrifugationsschritte gibt es eine Impulstaste. Solange sie gedrückt bleibt, dreht sich der Rotor mit der eingestellten Drehzahl.

Maximal können 4 x 100 ml freischwiegend zentrifugiert werden. Mit Winkelrotoren erreicht die ROTOFIX 32 eine Drehzahl von 6.000 min⁻¹. Dies entspricht beim 6-fach Rotor für max. 85 ml Rörchen einer RCF von 4.186. Diese technischen Merkmale werden ergänzt durch ein außergewöhnlich umfangreiches Zubehörprogramm. Neun Rotoren zur Aufnahme verschiedenster Blutabnahmegefäße sowie Standardrörchen bis 100 ml stehen zur Auswahl. Mit speziellem Zyto-Zubehör verwandelt sich die ROTOFIX 32 in eine Zyto-Zentrifuge für max. 8 Präparate pro Lauf. Der Einsatzbereich der

Zentrifuge beschränkt sich jedoch nicht auf medizinisch/klinische Anwendungen, durch ihre breite Zubehörpalette lässt sie sich genauso gut in Routine- und Forschungslabors in Chemie, Pharmazie oder Biotechnologie einsetzen. Für Anwendungen beispielsweise in Galvanikbetrieben stehen besondere Rörchen zur Untersuchung von Chrombädern zur Verfügung.

Hettich-Zentrifugen GmbH & Co.KG
Gartenstr. 100, D-78532 Tuttlingen
Tel.: 07461 705 0, Fax: 07461 705 125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com

Neue Wischtücher für anspruchsvolle Reinigungsarbeiten

Mit der erfolgreichen Markteinführung der WYPALL X Wischtücher bietet Kimberly-Clark Professional, Marktführer für industrielle Wischtücher, jetzt die effiziente Alternative zum textilen Putzlappen. Die neuen Wischtücher verdanken ihre Leistungsfähigkeit einem patentierten Herstellungsverfahren. WYPALL X Wischtücher bestehen aus dem schnell aufsaugenden

HYDROKNIT Material, bei dem weiche, saugstarke Zellstofffasern fest in ein widerstandsfähiges Spinnvlies aus Polypropylen eingebunden werden. Praxistests haben bewiesen, dass WYPALL X Wischtücher dadurch saugfähiger, reißfester, haltbarer und effizienter sind als wohl alle herkömmlichen Alternativen auf dem Markt. WYPALL X80 Wischtücher sind besonders gut für schwierige industrielle Reinigungsaufgaben geeignet, wie zum Beispiel schmutzige und schmierige Oberflächen, die Maschinenreinigung oder die Oberflächenbehandlung mit Lösungsmitteln. WYPALL X80 ist ein voluminöses und extrem haltbares Wischtuch, das häufig wieder verwendet werden kann. Es nimmt Schmutz und Metallsplinter auf und schützt dabei die Hände. WYPALL X70 ist ein leistungsstarkes, sofort aufsaugendes Wischtuch für das schnelle Aufnehmen von Flüssigkeiten sowie anspruchsvolle Reinigungsarbeiten. WYPALL X60 Wischtücher sind die wirtschaftliche Alternative für alle leichten Reinigungs- und Polierarbeiten und können auch mit Verdünnern und Lösungsmitteln, beispielsweise zum Entfernen von Klebern und Schmiere, eingesetzt werden.

Kimberly-Clark Professional
Johannisberg 1, D-53578 Windhagen
Tel.: 02645 970775, Fax: 02645 970789
www.kcprofessional.com
mdrache@aol.com



Vielseitige Parallelsynthese

Das Metz Syn10 – entwickelt in Zusammenarbeit mit führenden Pharmaunternehmen – ist ein effizientes System für die simultane Synthese bei unterschiedlichen Temperaturen. 10 parallele Reaktionen bei -30°C bis +150°C mit ±0,5°C Temperaturstabilität sind möglich. Rührgeschwindigkeiten von 250 bis 1200 UpM sind einzeln für jede Position

einstellbar. Der Magnetrührer, die Spezial-Rührfische und die raffinierte Geschwindigkeitsregelung gewährleisten ein exzellentes Rühren, das selbst viskose Lösungen gleichmäßig durchmischt. Der zentrale Ein- und Auslass für Vakuum und Inertgas, kombiniert mit gasdichten PTFE-Verschlüssen, gestattet Reaktionen unter Inertatmosphäre. Ein zusätzlicher, wassergekühlter Refluxaufsatz minimiert das Verdampfen selbst hochflüchtiger Lösungsmittel wie Ether. Mit der Steuersoftware kann jeder Reaktor einzeln programmiert werden. Über eine RS232-Schnittstelle kann wahlweise ein PC oder ein optionaler Palm-Top die Steuerung übernehmen.

ZINSSER ANALYTIC GMBH
 Eschborner Landstr. 135
 D-60489 Frankfurt
 Tel.: 069 789 106 0, Fax: 069 789 106 80
 info@zinsser-analytic.com

Zentrifugal-Chromatographen

Das französische Unternehmen Kromaton Technologies entwickelt und vermarktet Zentrifugal-Chromatographen, die nach dem FCPC-Prinzip arbeiten. Die Abkürzung bedeutet „Fast Centrifugal Partition Chromatography“ (Flüssig/Flüssig-Verteilungs-Chromatographie). Der FCPC-Chromatograph ist ein äußerst vielseitiges Instrument und kann große Mengen von Peptiden, Antibiotika, Gerbstoffen, Pflanzenausügen und Substanzen aus natürlichen oder synthetischen Komponenten extrahieren. Er ist vor allem dazu vorgesehen, Moleküle für medizinische Zwecke zu isolieren, gibt dem Anwender aber auch die Möglichkeit, Komponenten zu trennen und zu reinigen. Die Probenmenge kann einige Milligramm bis zu mehrere Gramm betragen. Der FCPC@-Chromatograph ist der erste europäische Chromatograph, der das Zentri-

fugalprinzip zum Trennen nutzt. Dazu ist er mit zwei um eine Achse drehbaren Hochdruck-Anschlüssen ausgerüstet. Das Funktionsprinzip beruht auf zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen, von denen die eine in einer Kolonne stationär ist, die andere durch die Zentrifugalkraft bewegt wird. Diese Besonderheit bietet im Vergleich zur konventionellen HPLC-Chromatographie, die mit festen Probenmaterialträgern arbeitet, etliche Vorteile: So geht kein Probenmaterial infolge einer irreversiblen Adsorption auf dem Feststoffträger verloren.

AlphaCrom OGH
 Dr. Thomas Pfeiffer
 Frölingstr. 5, D- 83125 Eggstätt
 Tel. 08056 668, Fax 08056 1556
 thomas.pfeiffer@etalphacrom.com

Stickstoff-Generatoren

Die Geräte der NGM-Serie von cmc Instruments GmbH erzeugen kontinuierlich aus hauseigener Druckluft einen Stickstoff bis zu einer maximalen Reinheit von N₂ 99,9 %. Nachdem die Druckluft hochwirksame Partikel- und Aerosolfilter durchströmt, wird in einem Hohlfasermembranmodul die Luft in einen konzentrierten Stickstoffstrom und einen mit Sauerstoff angereicherten Permeat-Anteil zerlegt. Mit nachgeschalteten Adsorptionsfiltern werden zusätzlich störende Kohlenwasserstoffe bis auf 0,003 mg/m³ beseitigt. Für LC-MS-Anwendungen wird in der Regel von den Geräteanwendern ein Stickstoff mit einer Reinheit von 99 % gefordert. Die benötigten Stickstoffmengen belaufen sich je nach LC-MS-Gerätehersteller auf 6 – 15 l/min und einem Druck von ca. 7 bar. Bei allgemeinen Verdampfungsanordnungen, z.B. bei ELSD, wird üblicherweise mit 98 %-igem Stickstoff gearbeitet. Diese Anforderungen erfüllen die Stickstoff-Generatoren von cmc

Instruments, die je nach Typ von 0 – 45 l/min N₂ bei 7,0 bar und einer Reinheit von 95 % bis 99,9 % produzieren. – Und das bei geringem Platzbedarf: Das kleinste Gerät benötigt zur Aufstellung lediglich eine Aufstellfläche von 40 x 40 cm und ist 90 cm hoch. Der Wegfall von teuren und unhandlichen Gasflaschen bedeutet für den Laborbetreiber eine erhebliche Kosteneinsparung. Es gibt keine durch Flaschenwechsel entstehende Analysenunterbrechungen. Mit den verschleißsfreien Stickstoffzeugern ist eine dauerhafte und zuverlässige N₂-Versorgung garantiert. Durch die einfache Installation der Geräte an die vorhandene Druckluftleitung, direkt neben dem zu versorgenden Analysengerät, entfallen teure Rohrverlegungsarbeiten. Bei einem Umzug des Labors kann auf unkomplizierte Weise der Betreiber seine eigene Stickstoffversorgung abklemmen und im neuen Labortrakt aufstellen.

Hauptstr. 388, D-65760 Eschborn
 Tel.: 06173 320078, Fax: 06173 65050
 www.cmc-instruments.de
 cmcingmbh@aol.com





Neues aus dem Hause

Precisa Instruments AG ging aus der 1935 gegründeten Precisa AG hervor und positioniert sich heute als führender Hersteller von elektronischen Waagen, sowie Prüf- und Analysengeräten für Labor und Industrie. Höchstauflösende Analysen-, Präzisions- und Industriewaagen, sowie prozessgesteuerte Geräte und Instrumente für eine umfassende Probenvorbereitung im Labor, gehören zur erfolgreichen Produktpalette die in über 90 Länder exportiert wird. Im Jahre 2002 stehen verschiedene Innovationen vor der Markteinführung:

- prozessgesteuertes Feuchtemessgerät mit Grafikdisplay (XM120), ausserdem das Basisgerät XM60, eine vollständige Neukonzeption der weltweit erfolgreich verkauften HA 300/ HA60;
- prozessgesteuertes Trocknungs- und Verascherungsgerät mit überdurchschnittlicher Probenkapazität (prepASH);
- Erweiterung der Waagenreihe BJ160 mit Dehnmessstreifen mit neuen Modellen und einer Auflösung von bis zu 100 000 Punkten;

- eine Labormühle zum Mahlen von verschiedensten Probenmaterialien (prepMILL).

Precisa Instruments AG ist zudem weltweit die erste Unternehmung, welche dieses Jahr eine durchgängige Labormanagement-Software Preptec für Laborabläufe zur Qualitätssicherung und Zeitoptimierung auf den Markt bringen wird. 25% der Precisa Belegschaft sind im Bereiche R&D tätig. Dank sehr gut ausgebildeten und hoch motivierten Mitarbeitern und kooperativen Partnerfirmen behauptet sich Precisa Instruments AG deshalb auf allen wichtigen Weltmärkten. Innovation und Kompetenz sind deshalb Garanten für neue, qualitativ hochstehende Produkte.

Precisa Instruments AG
 Moosmattstrasse 32 Postfach 8937
 CH-8953 Dietikon
 Tel.: +41 174428 28, Fax: +41
 17442838
 www.precisa.com
 marketing@precisa.ch

Kompakt-Titrator

Der „TitroLine alpha plus“ ist ebenso wie das Vorgängermodell ein kompakter, flexibler, sehr robuster und universell einsetzbarer Titrator. Die Bandbreite reicht von einfachen Endpunkttitrationsen wie die Bestimmung der Gesamtsäure in Wein, über pH-stat-Anwendungen wie die Bestimmung der Enzymaktivität, Wasserbestimmungen nach Karl-Fischer, bis hin

zu komplexen und schwierigen nichtwässrigen Titrationsen wie z. B. die Bestimmung der Säure- und Basenzahl in Ölen (TAN/TBN). Dabei kann der „TitroLine alpha plus“ aber nicht nur selbst titrieren. Die Titrationsen können auch von weiteren angeschlossenen Kolbenbüretten durchgeführt werden. Diese können ebenfalls zum Vordosieren eingesetzt werden. Durch den Anschluss von Kolbenbüretten, Probenwechsler, Analysenwaage, Drucker oder PC wird damit aus dem Einzelgänger ein Teammitglied. Das Logbuch mit zahlreichen Unterlagen zur Qualitätssicherung inkl. Formularen und Checklisten erleichtert die Validierung (DQ, IQ, OP, PQ) des Titrators.

Das große Grafik-Display mit Online-Kurve gibt sofort Auskunft über den Titrationsverlauf. Das Warten auf den Druckerausdruck entfällt. Fünf Softkeys am Gerät, dialoggeführte Software und ca. 100 vorparametrierte Methoden, ermöglichen ein sehr angenehmes und einfaches Arbeiten. Der sehr leicht und sehr schnell mit einem Handgriff zu wechselnde Dosieraufsatz unterstreicht ebenfalls die bequeme Arbeitsweise. Neben den 10, 20 und 50 ml-Wechselaufsätze werden für Mikrotitrationsen auch 1 ml- und 5 ml-Wechselaufsätze angeboten.

Schott Glas
 Angelika S. Barzany
 Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz
 Tel.: 06131 66-5119, Fax: 06131 6650 01
 angelika.barzany@schott.com



CLB-Mediadaten:
www.clb.de

Bezugsquellenverzeichnis

ANALYSEN

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

ARÄOMETER

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



ARBEITSSCHUTZARTIKEL

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



BIMSSTEINGRANULATE UND -MEHLE

Joseph Raab GmbH & Cie. KG
Postfach 2261
D-56512 Neuwied
Tel. 02631 913-178
Fax 02631 913-170



BSB-BESTIMMUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0 Fax 0881 62539

CHEMIKALIEN

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



DEUTERIUMLAMPEN

LOT
Tel. 06151/8806-0
Fax 06151/896667
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

DOSIERPUMPEN

LEWA Herbert Ott GmbH + Co.
Postfach 1563, D-71226 Leonberg
Tel. 07152 14-0
Fax 07152 14-1303
E-mail: lewa@lewa.de
http://www.lewa.de

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR

LOT
Tel. 06151/8806-0
Fax 06151/896667
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

LOT
Tel. 06151/8806-0
Fax 06151/896667
www.LOT-Oriel.com



KALIBRATIONSSTANDARD

Starna GmbH
Postfach 1206, D-64311 Pfungstadt
Tel. 06157 2813, Fax 06157 85564
www.starna.de, starna@t-online.de

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



Gartenstr 100
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

Starna GmbH
Postfach 1206, D-64311 Pfungstadt
Tel. 06157 2813, Fax 06157 85564
www.starna.de, starna@t-online.de

LABORCHEMIKALIEN

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

LABOREINRICHTUNGEN

Köttermann GmbH & Co KG
Industriestr. 2-10
D-31311 Uetze/Hänigsen
Tel. 05147 976-0 Fax 05146 976-844
http://www.koettermann.com

Waldner Laboreinrichtungen
GmbH & Co. KG
Haidösch 1, D-88239 Wangen
Tel. 07522 986-480, Fax 07522 986-418
www.waldner.de, labor@waldner.de

Wesemann GmbH & Co.
Postfach 1461, D-28848 Syke
Tel. 04242 549-0, Fax 04242 549-39
http://www.wesemann.com

LABORHILFSMITTEL

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 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



Gartenstr 100
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

Große Anzeigen zu teuer? Hier kostet ein Eintrag nur 4,50 Euro pro Zeile, ein Millimeter pro Spalte 2,25 Euro!

LEITFÄHIGKEITS-MESSGERÄTE



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

LEITFÄHIGKEITSMESSUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

MIKROSKOPE



**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

OSMOMETER

GONOTEC GMBH
Eisenacher Str. 56, D-10823 Berlin
Tel. 030 7846027, Fax 030 7881201
www.gonotec.com / contact@gonotec.com

PARTIKELANALYSE



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

pH/REDOX-ISE-MESSUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

pH-MESSGERÄTE

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539



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

PHOTOMETR. WASSERANALYSE GERÄTE UND TESTSÄTZE

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

POLARIMETER



SCHMIDT + HAENSCH GmbH & Co
Waldstr. 80/81; D-13403 Berlin
Tel: 030 417072-0; Fax 030 417072-99

REFRAKTOMETER



SCHMIDT + HAENSCH GmbH & Co
Waldstr. 80/81; D-13403 Berlin
Tel: 030 417072-0; Fax 030 417072-99

REINIGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS



Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



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

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

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



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

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

THERMOMETER

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



TIEFSTTEMPERATURMESSUNG

Cryophysics GmbH
Dolivostr. 9, D-64293 Darmstadt
Tel. 06151 8157-0, Fax 06151 8157-99
info@cryophysics.de

VAKUUMKONZENTRATOREN



Gartenstr 100
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com

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

WASSERDESTILLIERAPPARATE



Ges. f. Labortechnik mbH
Postfach 1152
D-30927 Burgwedel
Tel. 05139 9958-0
Fax 05139 9958-21
info@GFL.de
www.GFL.de

Große Anzeigen zu teuer? Hier kostet ein Eintrag nur 4,50 Euro pro Zeile, ein Millimeter pro Spalte 2,25 Euro!

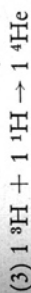
daß bereits 1915 E. Wilson eine energieliefernde Reaktion diskutiert hat, und zwar sollte bei der Zusammenlagerung von 4 Atomen Wasserstoff ein Atom Helium entstehen und daneben viel Energie. 1920 hat der Nobelpreisträger F. W. Aston ähnliche Gedanken geäußert und schließlich hat K. F. v. Weizsäcker für die energieliefernde Reaktion auf der Sonne einen zwar nicht ganz einfachen aber im Ergebnis ähnlichen Prozeß aufgestellt. Es sieht also so aus, als wäre diese neue Energiequelle doch nicht so ganz neu. Anscheinend ist etwas besonderes mit dem Helium los. Wir wollen daher einmal den Vorgang schematisch aufschreiben:



Genau genommen verläuft die Reaktion komplizierter. Nun aber sehen wir, daß wir das Helium auch auf andere Weise aus „Wasserstoff“ (s. o.) aufbauen können:

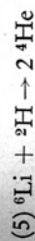
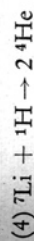


Und dann haben wir noch die dritte „Wasserstoffart“, das ^3H :



Diese Methode (3) scheint aber weniger möglich zu sein, da ^3H kaum in ausreichender Menge verfügbar sein dürfte. Aber mit diesen 3 Gleichungen haben wir tatsächlich einen Teil der im Zusammenhang mit der Wasserstoffbombe diskutierten Reaktionen gesehen. Bei allen diesen Reaktionen entsteht erstens Helium und dann Energie.

Gibt es nun noch andere Wege um Helium herzustellen und Energie zu gewinnen? Schon wieder finden wir eine recht alte Arbeit: Cockroft und Walton haben 1932 Lithium mit Wasserstoff vereinigt, auch dabei entsteht Helium. Da es nun Lithium-Atome verschiedenen Gewichtes gibt, ergeben sich gleich ein ganze neue Serie von Reaktionen, von denen wir nur 2 hinschreiben wollen:



Auch diese Reaktionen geben große Energiemengen frei, auch sie kommen daher in Betracht.

Eines der schwierigsten Probleme bei der Wasserstoff-Bombe dürfte die mechanisch-technische Lösung der Aufgabe sein. Genannt

wurde in diesem Zusammenhang das Li^7H , (oder Li^6H) Lithiumhydrid, das sowohl für Wasserstoff wie auch für Lithium eine bequem zu handhabende Form darstellt und schon hergestellt wird. So spricht manches für Reaktionen mit Lithium.

Warum aber hat man all diese Reaktionen nicht schon früher herangezogen? Diese Frage kann hier nur allgemein beantwortet werden: Man braucht zur Zündung derartiger Explosionen ein Zündhütchen besonderer Art: eine gewöhnliche Atombombe. Nur die enormen Temperaturen einer Atombombenexplosion können die Reaktionen der Wasserstoff-Bombe auslösen. Daher hat wohl auch die intensive Bearbeitung des Gebietes erst 1946 begonnen.

Woher stammt nun aber die freiwerdende Energie? Von der Uran- bzw. Plutonium-Atombombe wissen wir es: beim Zerplatzen der verhältnismäßig großen Atomkerne wird Energie frei, nämlich die Bindungsenergie, die die Teilchen im Atomkern zusammenhielt. Bei unseren neuen Reaktionen ist es gewissermaßen umgekehrt: es wird ein größerer Atomkern aufgebaut und bei dieser Zusammenlagerung zum stabilen Helium wird Energie gewonnen: dabei aber handelt es sich um eine Umwandlung von Masse in Energie, also einen ganz anderen Vorgang!

Wir haben oben bei keiner der formulierten Reaktionen die Größe der freiwerdenden Energie angegeben. Hier sei nur nachgetragen, daß die beim „Aufbau“ von Helium frei werdende Energie auf gleiche Gewichtsmengen bezogen die der „alten“ Atombombe weit übertrifft. Hinzu kommt, daß bei der Wasserstoffbombe keine Größengrenzen gesetzt sind, im Gegensatz zur Atombombe.

Sollte einst eine Wasserstoff-Atom-Bombe mit etwa 1 kg Plutonium, und 100 kg Wasserstoff explodieren, so würde das theoretisch der Explosion einer Dynamitmenge entsprechen, zu deren Transport eine halbe Million Güterwagen notwendig wäre, — das wäre eine Wagenreihe von Lissabon bis Moskau. Doch wir dürfen uns vorläufig mit dem Worte „sollte“ trösten! Noch gibt es keine Wasserstoffbombe, und die Frist bis dahin wird von Fachleuten auf mindestens 2 bis 6 Jahre geschätzt. A. C.

Richtig geschätzt:

Die Einschätzung des Zeitrahmens zur Wasserstoffbombenentwicklung war gerade noch zutreffend. Nur wenig mehr als zwei Jahre nach Erscheinen der CLB 1/1950 im späten Frühjahr zündeten die USA am 1. November 1952 ihre erste Wasserstoffbombe auf dem einen Kilometer breiten und fünf Kilometer langen Eniwetok-Atoll im Pazifik. „Ivy Mike“ zerstörte das Atoll mit einer Sprengkraft von 10,4 Megatonnen völlig. Die Sowjetunion zündete im November 1955 ihre erste H-Bombe.

CLB

FAX-Hotline: 06223-9707-43

Für nur 70,50 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie regelmäßig die CLB mit dem MEMORY-Teil. Damit sind Sie ständig informiert über aktuelle Entwicklungen in der Chemie, können diese mit der präsenten Kenntnis der Grundlagen klassifizieren, bewerten und nutzen!

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 70,50 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 11,70 Euro, Ausland: 21,20 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, Bammentaler 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



CLB

vermittelt

Wissen

konzentriert

Monat für Monat

aus Analytik, Biochemie

und anderen Bereichen moderner Chemie

als abonentenstärkste Chemiezeitschrift Deutschlands*.

www.clb.de

*von iwv-registrierten Zeitschriften
laut iwv-Auflagenliste 3/2001 in der Kategorie
Fachzeitschriften: Wissenschaftliche Zeitschriften (09),
außer Mitgliedszeitschriften wissenschaftlicher Gesellschaften