

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

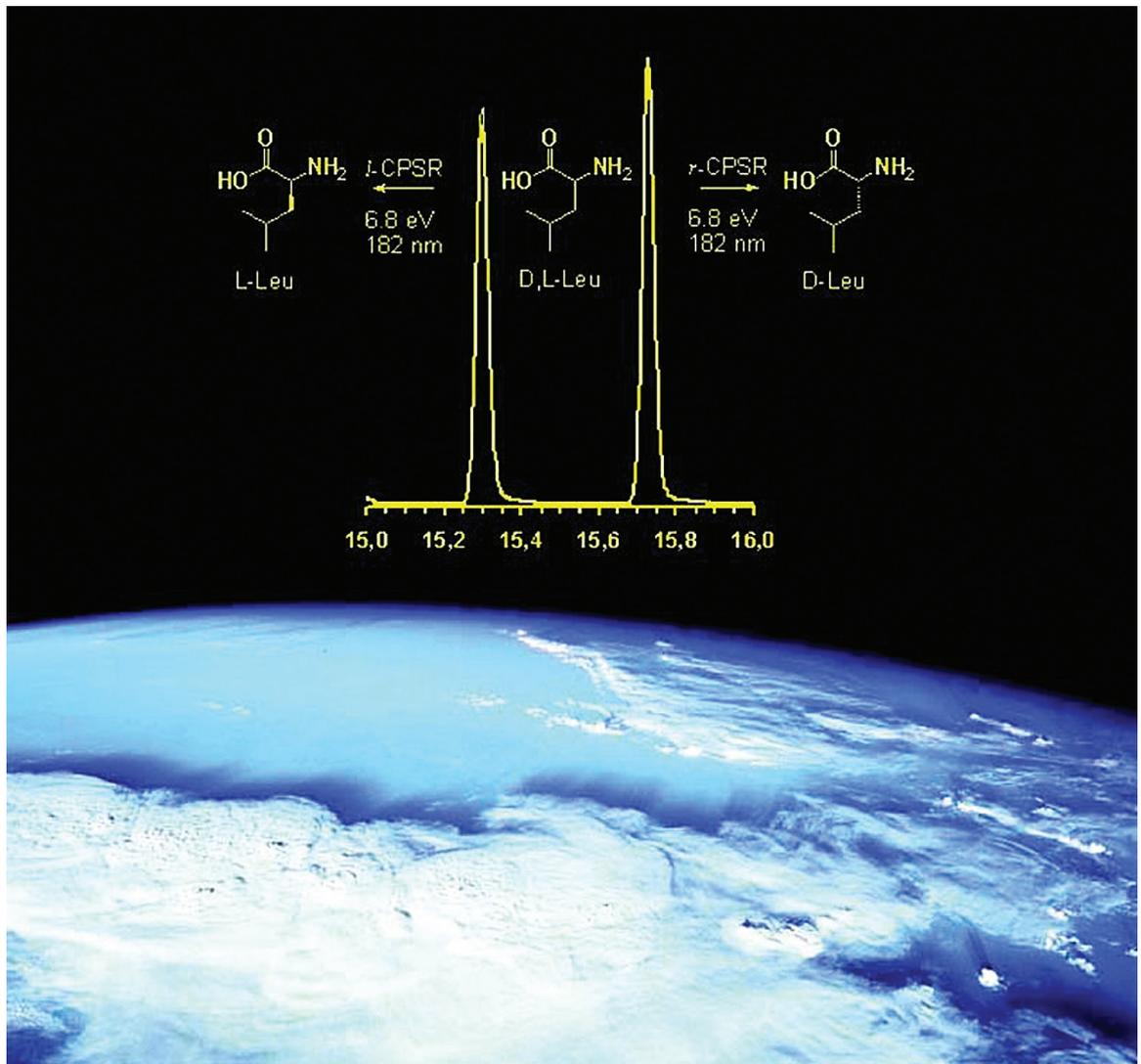
Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung



- Verpackungen und Schalen
- Lab on the Chip
- Vulkanische Chemie
- Ursprung des Lebens

Die Zuckerchemie ist so recht eigentlich die Domäne der Stereochemie, hier errang diese Theorie ihre größten Triumphe. Wir können daher nicht umhin, die wichtigsten Grundsätze dieser Lehre hier darzustellen. Ohne deren Kenntnis würde uns die Zuckerchemie ohnedies ein Buch mit sieben Siegeln bleiben.

Stereochemie

Die Stereochemie lehrt wie die chemischen Eigenschaften von Verbindungen durch ihren räumlichen Aufbau bedingt werden. Bei dem einfachen Fall, der cis-trans-Isomerie z. B., ist das ohne weiteres einleuchtend, die Zuckerchemie hat es aber speziell mit der etwas schwerer erklärbareren „optischen Isomerie“ zu tun.

Wir wollen unsere weiteren Überlegungen an Hand von Modellen durchführen. Diese erweisen sich als sehr brauchbar, wenn man sich nur immer vor Augen hält, daß und wie weit sie den wahren Verhältnissen nicht genau entsprechen. Zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen der wirklichen Struktur eines Moleküls und den von uns verwendeten Modellen zeigt Abb. 1 rechts ein Modell im richtigen Maßstab, in dem Abstände und Radien der Atome die genaue Vergrößerung 1:2 Millionen darstellen. Das Modell links besitzt diese Genauigkeit nicht.

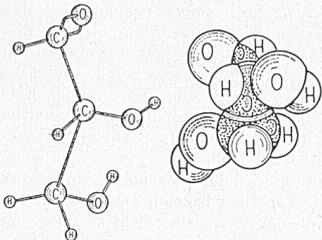


Abb. 1. Modell des Glycerinaldehyds, links nicht maßstabgerecht, rechts maßgerechtes Kollodiummodell

dafür hat es aber den wesentlichen Vorteil, übersichtlicher zu sein. Wir dürfen es verwenden, wenn wir stets daran denken, daß es nicht maßgerecht ist.

Um ein Kohlenstoffatom ordnen sich die vier einzelnen Liganden, z. B. beim CH_4 oder CCl_4 , immer in der gleichen Weise an: der Kohlenstoff sitzt in der Mitte eines regulären Tetraeders, während die Liganden die Ecken desselben besetzt halten (Abb. 2). Sind alle vier Liganden verschieden, so muß ein solches Molekül immer unsymmetrisch gebaut sein. Unsymmetrisch ist jeder Körper, den man durch einen geraden Schnitt nicht in zwei gleiche Hälften zerlegen kann (Abb. 3); das gilt natürlich auch für kompliziert gebaute Strukturen wie Moleküle usw.

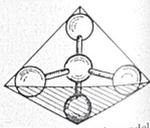


Abb. 2. Tetraedermodell des Kohlenstoffs

Sind mit einem Kohlenstoffatom zwei gleiche Substituenten verbunden, so ist, wie Abb. 4 zeigt, ein solcher Schnitt ohne weiteres möglich. Wir merken uns die wichtige Tatsache, daß ein Kohlenstoffatom, das an seinen vier Wertigkeiten vier verschiedene Liganden trägt, „asymmetrisch“ ist. Das Molekül,

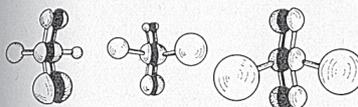


Abb. 3. Schnitte durch asymmetrische Moleküle; die Hälften sind ungleich.

Abb. 4. Schnitt durch ein symmetrisches Molekül; die Hälften sind gleich.

in dem es enthalten ist, erhält durch ein asymmetrisches C-Atom ebenfalls asymmetrischen Bau. Man braucht den Begriff Liganden hier im weiteren Sinne, auch große Gruppen gelten als „Liganden“. Bei asymmetrischen Atomen, die in Ringe eingebaut sind, rechnet sogar der Ring von dem betrachteten C-Atom (C) rechts herum und links herum als verschieden, wenn er unsymmetrisch substituiert ist:

Die Betrachtung der Modelle zeigt nun als wichtige Eigenschaft asymmetrischer Moleküle, daß es von ihnen zwei verschiedene Formen geben muß. Die eine Form verhält sich zur anderen wie ein Bild zu seinem Spiegelbilde, oder wie die rechte Hand zur linken.

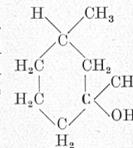


Abb. 5 zeigt ein asymmetrisches C-Atom und sein Spiegelbild, und Abb. 6 macht deutlich, daß es unmöglich ist, diese beiden asymmetrischen C-Atome so anzuordnen, daß alle Liganden aufeinanderpassen. Man kann immer nur zwei von ihnen zur Deckung bringen. Die Frage ist nun, wie man die beiden verschiedenen Molekülarten erkennen kann. Die Erfahrung lehrt, daß sich solche Moleküle in einer, und zwar nur in einer einzigen Eigenschaft unterscheiden, und das ist in der Art, wie sie auf das polarisierte Licht einwirken.

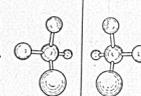


Abb. 5. Bild und Spiegelbild beim asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Licht besteht, wie wir wissen, aus Schwingungen bestimmter Wellenlänge. Unabhängig davon, ob das jetzt von uns verwendete Bild den wirklichen physikalischen Tatsachen immer gerecht wird, können wir uns vorstellen, daß im gewöhnlichen Licht die Wellenzüge regellos durcheinandergelassen. Sorgt man durch geeignete Filter dafür, daß die Wellen streng ausgerichtet werden, so daß sie nur in einer bestimmten Ebene schwingen können, so nennt man ein derartig ausgerichtetes Licht „polarisiert“.

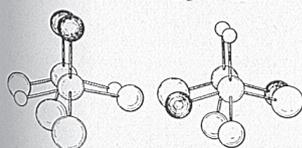


Abb. 6. Zwei asymmetrische Kohlenstoffatome lassen sich nicht zur Deckung bringen.

Die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes läßt sich genau ermitteln. Tritt derartige Licht durch eine Substanz mit einem optisch aktiven Kohlenstoffatom (im festen Zustand oder in Lösung), so wird die Ebene, in der das polarisierte Licht schwingt, mehr oder weniger gedreht. Die beiden Formen einer Verbindung mit optisch aktivem Kohlenstoffatom drehen

die Ebene des polarisierten Lichtes um den zahlenmäßig gleichen Betrag, nur mit dem Unterschied, daß die eine sie nach links, die andere nach rechts dreht. Gibt man genau gleiche Mengen beider Formen zusammen, so heben sich ihre Wirkungen gegenseitig auf, die Mischung zeigt keine „optische Aktivität“. Solche Mischungen entstehen stets, wenn man eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom synthetisch herstellt, sie heißen Racemate. Die Auftrennung von Racematen in die beiden optisch aktiven Komponenten ist eine Kunst für sich.

So gering der Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Formen, den optischen Antipoden auch zu sein scheint, so gewaltig ist doch die praktische Bedeutung der asymmetrischen Moleküle für die gesamte lebendige Welt. Fast alle Wirkstoffe sind optisch aktiv, sie besitzen ein oder mehrere optisch aktive Zentren und alle Eiweiß-Stoffe sind asymmetrisch gebaut. Daher wirken von asymmetrisch gebauten Heilmitteln z. B. die beiden Formen oft ganz unterschiedlich. Da die Enzyme, mit denen wir und andere Lebewesen die Nährstoffe verarbeiten, optisch aktiv sind, können sie nur Nahrungsmittel einer bestimmten optischen Form angreifen. Läßt man z. B. Bakterien in einer Nährlösung wachsen, welche die beiden Formen einer für sie verwertbaren Verbindung enthält, so verbrauchen sie davon nur eine optische Form. Ihre, auf eine bestimmte asymmetrische Konfiguration eingestellten Enzyme können die andere Form nicht abbauen. Man muß sich dabei allerdings beeilen, denn die Bakterien lernen es verhältnismäßig schnell, ihre Enzyme auch auf den optischen Antipoden ihrer Substrate umzustellen.

Das Erstaunlichste ist, daß man für diese so ungeheuer verbreitete und wichtige Erscheinung der optischen Spezifität in der lebendigen Welt keine rechte Erklärung weiß. Weder, woher sie kommt, noch welchen Zweck sie eigentlich hat. Wir müssen uns zunächst also damit abfinden, daß sie da ist.

Es gibt aber noch mehr, was man nicht weiß, aber eigentlich gerne wissen möchte. Da es feststeht, daß Verbindungen mit einem optisch aktiven Kohlenstoffatom in zwei verschiedenen Formen vorkommen müssen, wäre es wichtig zu wissen, welche von beiden nach links dreht und welche nach rechts dreht. Mit anderen Worten: kann man die Art der optischen Drehung einer bestimmten Anordnung der Substituenten zuordnen? Leider ist es heute noch nicht möglich, darüber irgend etwas auszusagen.

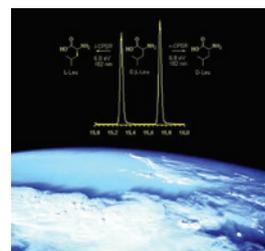
¹⁾ Zur quantitativen Bestimmung dieser Drehung hat man den Begriff der spezifischen Drehung $[\alpha]$ eingeführt. Darunter versteht man den Quotienten aus dem gemessenen Drehungswert (d) und dem Produkt aus der Länge (l) des Meßgefäßes und der Konzentration (k) der Lösung (gemessen in g/100 ml): $[\alpha] = d/l \cdot k$.

Zum Titelbild und zu CLB-Geschichte:

Eine Einführung zur Stereochemie gab es in der CLB schon 1956, im Rahmen eines Artikels zur Struktur der Zucker. Damals schrieb der Autor (siehe 3. Seite unten): „Das erstaunlichste ist, daß man für diese so ungeheuer verbreitete und wichtige Erscheinung der optischen Spezifität in der lebendigen Welt keine rechte Erklärung weiß. Weder, woher sie kommt, noch welchen Zweck sie eigentlich hat.“

Darüber geben jetzt Forschungen neue Aufschlüsse. Der Tenor: Die Saat dazu legten Moleküle aus dem Weltall.

Die Abbildung illustriert die Ausbildung von asymmetrischem Leucin in interstellarem Weltraum. Der Hintergrund wurde einem Bild entnommen, welches die STS-91 Besatzung der Weltraumfähre Discovery im Juni 1998 aufnahm (Grafik: Dr. Uwe J. Meierhenrich; siehe dazu den Artikel auf den Seiten 244-245).



Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

man kann alles kürzen, sage ich öfters zu Redakteuren in spe. Bei dem Artikel von „Jugend forscht“- und „Intel Young Scientist“-Gewinner Stephen Schulz (ab Seite 226) fiel es mir aber selbst schwer. Einerseits wird durch die Details deutlich, mit welchem Engagement, welcher Eigeninitiative, Ausdauer und Stärke der Schüler seine Arbeit durchführte – und nebenbei Abitur



machte. Andererseits zeigen die Einzelheiten auch, wie man die verschiedensten Probleme bei einigem Überlegen manchmal mit oft einfachen Mitteln selbst lösen kann. Lab on the chip? Lässt sich alles angehen... Der Artikel motiviert, auch bei Problemen weiter zu machen.

Eigenschaften wie Engagement, Ausdauer und Eigeninitiative wünsche ich mir weit verbreitet. Die benötigt man nämlich, um Erfolgsaussichten

für anstehende Probleme zu haben, wie sie das Buch „Ratio“ darstellt. Daher in dieser CLB einmal eine Rezension eines Buches, dass die Sprengkraft technischer Entwicklungen für soziale und ökonomische Systeme aufzeigt (Seite 247).

Nur eine abgerundete Bildung, die hilft, auch über den eigenen Tellerrand zu schauen, eröffnet Wege aus Konfliktsituationen heraus. Solch eine Bildung bleibt leider vielen jungen Menschen verwehrt, die in manchen Koranschulen so einseitig indoktriniert werden, dass dies einer Gehirnwäsche gleich kommt. Verheerende Bombenattentate sind die Folge, wie verstärkt der vergangene Monat wieder gezeigt hat. Dabei darf nicht vergessen werden, dass das postimperialistische Verhalten, das insbesondere von den

USA gezeigt wird, mit ein Grund für den Erfolg solcher Schulen ist.

Vielleicht bekommen wir ja noch einmal Hilfe aus dem Weltall. Immerhin haben die Astronomen jetzt den ersten Felsenplaneten außerhalb des Sonnensystems entdeckt. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, das Planetensysteme wie das unsere nicht selten im Weltall anzutreffen sind – und damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit für extraterrestrisches Leben. Wenigstens verdichten sich die Hinweise, dass die Bedingungen des Weltraums mit zur Entstehung des Lebens auf unserer Erde beigetragen haben. Forscher haben jetzt durch Simulationen mit Synchrotronstrahlung eine Erklärung dafür gefunden, wie es zu einer Bevorzugung bestimmter razemischer Anteile bei chiralen Biomolekülen gekommen sein kann (siehe Seiten 244 und 245, die nebenstehende CLB-Geschichte zur Stereochemie und die Umschlagseite 3 zu Aminosäuren und Peptiden).

Benötigen Sie noch einen Tipp für die spontane Urlaubsplanung? CLB-Mitherausgeber Prof. Schwedt war auf dem Ätna in Sizilien. Ab Seite 238 stellt er den Zusammenhang von Ätna und Chemie her; ist das nicht eine Einladung zu einem Bildungsurlaub? Hauptsache, Sie werfen sich dafür richtig in Schale. Und dafür hat Prof. Hasenpusch die richtigen Empfehlungen ab Seite 218...

Schöne Sommertage wünscht Ihnen das Team der CLB. Und sollten Sie gerade einmal eine ruhige, anregende Entspannung suchen, lösen Sie doch das **Preisrätsel auf Seite 241!**

Ihr

INHALT

Aufsätze

Verkaufsverpackungen im Vergleich zu Naturschalen Anregungen für Verpackungsbioniker _____	218
Jugend forscht: Elektroorganische Synthesemethoden (Teil 2) Das „Lab on the Chip“ _____	226
Vulkanische Chemie am Ätna Expedition an den Nebenkrater _____	238
Chemische Elemente im Alltag, Teil 5: Phosphor Für Zündhölzer, in Düngemitteln, Lebensmitteln und Zahncremes _____	242

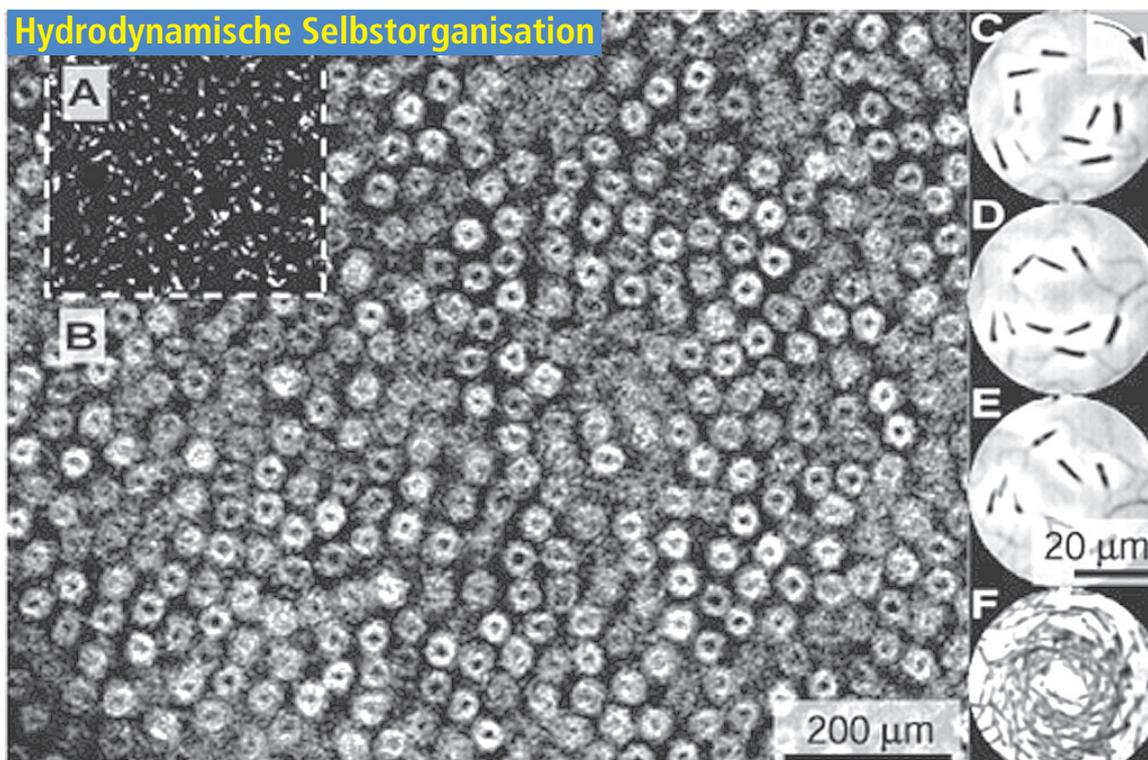
Rubriken

Editorial _____	211
Impressum _____	213
F & E im Bild _____	213
Unternehmen _____	214
Personalia _____	216
Förderungen / Preise _____	217
Preisrätsel _____	241
Verteilung von Razematen bei Aminosäuren im Weltall Einseitiger Abbau durch polarisierte Strahlung _____	244
Messe / Kongress / Ereignisse _____	246
Literatur _____	247
Neue Produkte _____	247
Bezugsquellenverzeichnis _____	249

CLB-Memory

Weniger polychlorierte, mehr polybromierte Kohlenwasserstoffe gefunden BfR empfiehlt nur Muttermilch für Neugeborene _____	M49
Magnetische Flüssigkeiten oder flüssige Magnete Ferrofluide – Nützliche Dispersionen _____	M50
GDCh liefert Statistik der Chemiestudiengänge 2004 Wirtschaftschemie und Biochemie legen zu _____	M52
Studie zum Umgang von Schülern und Studenten mit Technik Junge Experten ohne tieferes Interesse _____	M53
Änderungen und Neuaufnahmen von MAK- und BAT-Werten Wissenschaftliche Kommentare erwünscht _____	M54
Biotechnologische Untersuchungsverfahren Es kann mehr als eine Antwort richtig sein _____	M56

Hydrodynamische Selbstorganisation



Mehrere tausend Spermien bilden ein selbstorganisiertes Muster. Hierbei schwimmen je etwa zehn Spermien umeinander (Bilder C-E), was im Zeitmittel als Ring erscheint (Bild F). Bild A: die weißen Punkte sind die Köpfe der Spermien; Bild B: Zeitmittel von A analog zu Bild F. Der Kontrast von A, B bzw. C-F ist invertiert (Bild: Max-Planck-Institut für molekulare Zellbiologie und Genetik).

Viele Muster in der Natur entstehen aufgrund chemischer Signale zwischen Zellen. Forscher der Arbeitsgruppe von Jonathon Howard am Max-Planck-Institut für Molekulare Zellbiologie und Genetik berichten jetzt über eine Musterbildung durch hydrodynamische Interaktionen. Bei der Untersuchung von Seeigel-Spermien stellten sie fest, dass sich diese bei ausreichender Konzentration in symmetrischen Mustern organisieren können: Dann schwimmen jeweils etwa zehn Spermien umeinander und bilden eine Art kreisrunden Strudel (Vortex). Viele dieser Strudel zusammen ordnen sich dann wiederum in sechseckigen Formationen an. Diese Beobachtung zeigt, dass sich Spermien oder ähnlich geartete biologische Organellen, wie etwa Flimmerhärchen in der Lunge, in wahrer Teamarbeit ab einem kritischen Punkt zu dynamischen Mustern arrangieren und damit effektiver ihre Funktion erfüllen können. Die Musterbildung geschieht ohne chemische Signale; sie wird nur durch hydrodynamische Interaktionen vermittelt.

Impressum

CLB
Chemie in Labor und Biotechnik

Verlag:
Agentur & Verlag Rubikon
für technische und wissenschaftliche
Fachinformation – Rolf Kickuth
Anschrift:
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Deutschland
E-Mail: redaktion@clb.de

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

Herausgeber:
Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf · Prof. Dr.
K. Kleinermanns, Düsseldorf · Priv.
Doz. Dr. H.-M. Kuß, Duisburg · Prof.
Dr. J. Schram, Krefeld · Prof. Dr. Georg
Schwedt, Clausthal-Zellerfeld · Dr.
Wolfgang Schulz, Stuttgart · Prof. Dr.
G. Werner, Leipzig.

Redaktion:
Rolf Kickuth (RK, verantwortlich);
E-Mail: kickuth@clb.de,

Dr. Maren Bulmahn (MB, CLB-Memory,
E-Mail: bulmahn@clb.de),
Dr. Christiane Soiné-Stark
(CS, E-Mail: stark@clb.de).

Ständige Mitarbeiter:
Ans de Bruin (Grafik), Heidelberg;
Werner Günther, Düsseldorf; Prof.
Dr. Wolfgang Hasenpusch, Hanau;
Dr. Mechthild Kässer, Diekhöfen; Hans
Dietrich Martin, Köln; Dr. Röbbie Wün-
schiers, Köln.

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

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

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

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

CLB erscheint monatlich.

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

Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder
des VDC sowie des VBTA erhalten die
CLB zu Sonderkonditionen.

Anzeigenpreisliste:
Nr. 43 vom 12.8.2004.

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

Die Zeitschrift und alle in ihr enthalte-
nen einzelnen Beiträge und Abbildungen
sind urheberrechtlich geschützt. Jede
Verwertung außerhalb der engen Gren-
zen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne
Zustimmung des Verlags unzulässig
und strafbar. Das gilt insbesondere für
Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mi-
kroverfilmungen und die Einspeicherung
und Verarbeitung in elektronischen Sys-
temen.

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

ISSN 0943-6677

vbta

NACHRICHTEN & NOTIZEN

Oxford Gene Technology (Oxford), ein Unternehmen, das hochwertige molekularbiologische Reagenzien und Serviceleistungen anbietet, ist eine Partnerschaft mit Schott Nexterion (Jena) eingegangen. Schott liefert spezialisierte Glaswaren für den Bereich der Oligonucleotid-Microarrays.

Die JPT Peptide Technologies GmbH aus Berlin, ein Tochterunternehmen der Jerini AG, geht eine Kooperation mit der Oregon Health & Science University in Portland, USA ein. Hierbei sollen Impfstoffe für die Bekämpfung der Tuberkulose gefunden werden.

Die Scienion AG, auf hochwertige BioChip-Produkte, -Hardware und -Services spezialisiert, und das Center for Life Science Automation Celisca unterzeichneten eine Kooperationsvereinbarung für zunächst ein Jahr, um in den Bereichen Liquid Handling und Automatisierung und den daraus resultierenden Applikationsentwicklungen zusammen zu arbeiten.

Die Danaher Corporation übernimmt die Leica Microsystems AG von LM Investments für rund 440 Millionen Euro. Die in Wetzlar beheimatete Leica Microsystems AG entwickelt und fertigt optische Instrumente wie Lithographiesysteme, Mikroskope oder Werkzeuge zur Waferinspektion für die Halbleiterindustrie. Die in den USA beheimatete und mit rund 37 000 Beschäftigten weltweit agierende Danaher Corporation verzeichnete in 2004 einen Jahresumsatz von 5,5 Milliarden Dollar. Die Leica Microsystems AG, in über 100 Ländern vertreten, beschäftigt rund 3700 Menschen und erzielte 2004 einen Umsatz von etwa 530 Millionen Euro.

Die Artemis Pharmaceuticals GmbH aus Köln und die RiNA GmbH aus Berlin bilden eine mit 2,8 Mio Euro ausgestattete Forschungskoooperation zur Entwicklung molekulargenetischer Methoden. Untersucht wird das Abschalten der Funktion wichtiger Gene mit Hilfe der RNA-Interferenz (RNAi) in Ratten.

BioVisionN, Hannover, arbeitet an einem neuen Verfahren zum Nachweis von Biomarkern in Blutproben. Im Rahmen des Projektes soll die vorhandene Technik – Flüssigkeitschromatographie und Massenspektroskopie – zu einem hochdurchsatzfähigen Verfahren weiter entwickelt werden. Damit sollen Pharmafirmen bei der klinischen Forschung rund 1000 Patientenproben innerhalb kürzester Zeit analysieren können. Dabei will man die Blutpeptide darüber hinaus auch noch sequenzieren. Die Entwicklung spezieller Software soll dann die Kartierung und Charakterisierung des Blutpeptid-Musters ermöglichen. Das BMBF fördert die Arbeiten mit einer halben Millionen Euro.

Die NewLab BioQuality AG, Erkrath, übernimmt jetzt die Analysis Biomedizinische Test GmbH, Köln. Analysis ist ein Dienstleister auf dem Gebiet der Prozessvalidierung bei der Herstellung von Biopharmaka und Blutprodukten und rundet damit das Spektrum von NewLab ab. Das Unternehmen bietet Qualitätskontrollanalytik für biopharmazeutische Wirkstoffe an.

Shimadzu: schnelle Hilfe rund um die Uhr

Problemlösung für LC und TOC

Shimadzu, Duisburg, erfährt großen Zuspruch mit einem neuen Internet-Service „Virtual Advisor“. Es gibt ihn für die Flüssig-Chromatographie sowie TOC.

Der kostenlose Internet-Service „Virtual Advisor“ erlaubt den Nutzern, schnelle Hilfe zu Problemfällen oder Wartungsanleitungen zu erhalten, ohne das Handbuch zu benutzen. Der Internet-Service hat 24 Stunden am Tag geöffnet. Knapp 1000 Teilnehmer sind bisher weltweit registriert und arbeiten mit diesem hochmodernen Tool.

Die Websites sind in verschiedene Sektionen unterteilt, die einen schnellen Zugang zur gesuchten Information ermöglichen. Nach einer kurzen Registrierung kann sich der Nutzer sein System konfigurieren, so dass das virtuelle sein Laborsystem reflektiert. Die folgenden Inhaltsseiten werden dann entsprechend abgestimmt.

„Tägliche Wartung“ oder „periodische Wartung“ sind weitere

Sektionen, die textlich wie bildlich bestimmte Arbeiten unterstützen. Auch animierte Bildfolgen sind eingebaut und erleichtern, die auszuführenden Vorgänge nachzuvollziehen, zum Beispiel der Austausch von Verschleißteilen. Das Video lässt sich jederzeit anhalten, um mit den Arbeitsabläufen selbst Schritt halten zu können. Im Bereich „Trouble-Shooting“ wird verschiedenen Phänomenen auf den Grund gegangen. Durch gezielte Fragen wird das Problem Stück für Stück analysiert.

Der Sektor „Reference“ beinhaltet nützliche Hintergrundinfos sowie ein Glossar mit den wichtigsten Begriffen rund um die Analyse.

Momentan steht der „TOC-Virtual Advisor“ auf Englisch, Französisch und Portugiesisch zur Verfügung, die LC-Version auf Englisch. Weitere Sprachen sind in Vorbereitung. Die Webadresse lautet: <http://www.shimadzu.de/service/virtualadvisor>.

Die Bayer MaterialScience AG:

Preis der amerikanischen ECS

Die Business Unit „Inorganic Basic Chemicals“ (IBC) der Bayer MaterialScience AG hat zusammen mit ihren Forschungspartnern von DeNora für die Entwicklung der Sauerstoffverzehrkathode (SVK) bei der Salzsäure-Elektrolyse den „Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering Award“ der amerikanischen Electrochemical Society (ECS) erhalten.

Dr. Fritz Gester mann, der über einen langen Zeitraum die Inorganic-Basic-Chemicals-Forschung leitete und seit kurzem im Ruhestand ist, nahm gemeinsam mit

Hans Dieter Pinter, Leiter des Entwicklungslabors Technology/Process Innovation bei Inorganic Basic Chemicals, den Preis auf der Frühlingstagung der ECS im kanadischen Quebec entgegen.



CS-Chromatographie Service GmbH im Kreis Düren

Jubiläumsveranstaltung zum 20. Geburtstag

Am 30. September feiert die ACS-Chromatographie Service GmbH in Langerwehe (Kreis Düren) ihren 20. Geburtstag!

Die vier Firmengründer, Frau Alice Büttner und die Herren Gerhard Deuster, Günter Dräger und Helmut Römer sind noch immer im Unternehmen tätig und sorgen gemeinsam mit ihrem Team für einen stetig wachsenden Anteil im Marktsegment Chromatographie.

In der Produktionsabteilung werden Trennsäulen für die CE, GC und HPLC, Packungsmaterialien für die GC und HPLC sowie Derivatisierungsmittel für die GC hergestellt. Aus der Forschungs- und Entwicklungsabteilung stammen zahlreiche HPLC-Phasen, welche unter den

Handelsnamen „Multospher“ erfolgreich im Markt etabliert wurden. Ebenfalls konnte CS als erster deutscher Hersteller von Fused Silica-Kapillarsäulen für die GC eine eigene Reihe von Silphenylenphasen unter dem Namen

„Supreme“ synthetisieren und kommerzialisieren. Ein umfassendes Zubehörangebot rund um die Chromatographie von der Probenvorbereitung bis zur Analytik rundet



das Angebot ab. Die Jubiläumsveranstaltung umfasst ein GC/HPLC-Vortragsprogramm. Ebenso besteht die Möglichkeit zur Besichtigung der Firmenräume.

Feiern bald Firmen- geburtstag: Gründer und Mitarbeiter der CS-Chromatographie Service GmbH.

L.U.M. auf Expansionskurs

Know-how aus der Ukraine rentiert sich

Professor Dr. Dietmar Lerche hat die L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik & Medizintechnik mbH 1994 gegründet und beschäftigt mittlerweile elf Angestellte, die im vergangenen Jahr einen Umsatz von 800 000 Euro erwirtschaftet haben. Dabei dürfte die aufstrebende Firma jedoch nicht stehen bleiben.

Lerche stellt fest: „Forschung und Entwicklung in den Bereichen Stabilitätsanalytik und Partikelcharakterisierung von Nano- und Mikrodispersionen zählen zu unseren Kernkompetenzen, die zunehmend nachgefragt werden. Eines unserer Spezialgebiete betrifft Separationsverfahren, wie sie gerade in diesen Bereichen für unterschiedlichste Substanzen unabdingbar sind.“

Auf diesem Gebiet hat die L.U.M. zuletzt ein Messgeräteinterface zur Registrierung und Auswertung von Entmischungen entwickelt, eine hochkomplexe Schnittstelle, die durch eine Datenbank gestützt wird. Wichtiges Know-how dazu

verdankt sie dem Internationalen Forschungs- und Trainingszentrum für Informationstechnologien und Systeme in Kiew, einer Einrichtung der Nationalen Akademie der Wissenschaften der Ukraine. Dadurch konnte die L.U.M. erstmals eine vollständig datenbankgestützte Messsoftware namens „SepView 4.0“ für ihre Produktfamilien „LUMiReader“ und „LUMiFuge“ entwickeln. Mit diesen Geräten zur Analyse von Dispersionen, zu denen auch die neueste Entwicklung „LUMiSizer“ zählt, lässt sich das Entmischungsverhalten der jeweiligen Substanzen exakt bestimmen. Die neue Software wird auch nationalen und internationalen Qualitätsanforderungen gerecht, für die die Normen teilweise erst während der Projektlaufzeit erlassen wurden. Bereits 2002 konnte das Unternehmen den Umsatz um zehn Prozent steigern. Seither nahm der Umsatz durchschnittlich um 20 Prozent im Jahr zu.

Im Oktober 2002 wurde ein zweites Kooperationsprojekt be-

gonnen, das der Entwicklung neuer Techniken für die Immobilisierung von Zellen und bioaktiven Polymeren in Mikrokapseln dient und im Dezember 2004 abgeschlossen wurde. Kooperationspartner dabei war das Timirjasev Institut für Pflanzenphysiologie der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau. Der Technologietransfer über Köpfe aus den mittel- und osteuropäischen Ländern hat sich auch in diesem zweiten Fall gelohnt. Im Januar 2005 hat das Unternehmen eine Zweigstelle in Medford, Massachusetts eröffnet, die für die viel versprechenden Märkte USA, Kanada und Mexiko zuständig ist.

Die L.U.M. ist eines von knapp 400 technologieorientierten Unternehmen, die in Berlin-Adlershof ihren Firmensitz haben. Adlershof ist einer der erfolgreichsten Hochtechnologiestandorte Deutschlands. Die Umsätze seiner Unternehmen nahmen im Jahr 2004 um gut 14 Prozent zu und die Zahl ihrer Mitarbeiter stieg auf 3600 insgesamt.

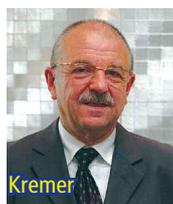
AKADEMIEUNION Prof. Dr. med. Elke Lütjen-Drecoll, seit 1997 Vizepräsidentin der Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz, ist für die nächsten vier Jahre zur neuen Präsidentin gewählt worden. Die Pathologin trat ihr Amt am 1. Juli 2005 an.. Damit wird erstmals eine Frau die Geschicke einer der sieben in der Union zusammengeschlossenen deutschen Wissenschaftsakademien leiten. Im Präsidentenamt folgt sie dem seit 1993 amtierenden Prof. Dr. Clemens Zintzen nach.

BIBB Manfred Kremer wird neuer Präsident des Bundesinstituts für Berufsbildung. Am 1. Juli 2005 übernahm er die Leitung des Instituts und folgte damit Prof. Dr. Helmut Pütz, der dieses Amt seit Anfang 1998 inne hatte und zum 30. Juni 2005 in den Ruhestand ging. Manfred Kremer war unter anderem Mitglied des Hauptausschusses des BIBB als Beauftragter der Bundesregierung.

DESY Professor Reinhold Rückl, an der Uni Würzburg Inhaber des Lehrstuhls für Theoretische Physik II, wurde für die Jahre 2005 bis 2007 zum Vorsitzenden des Wissenschaftlichen Rats des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg gewählt. Dieses Gremium setzt sich aus Wissenschaftlern von führenden Forschungszentren und Universitäten in Europa, Japan und den USA zusammen. Es berät das DESY-Management in wissenschaftlichen Fragen.

HENKEL Der planmäßige Wechsel in der Geschäftsführung ist vollzogen. Aus Altersgründen wurden Dr. Klaus Morwind durch den gebürtigen Österreicher Dr. Friedrich Staha ersetzt. Prof. Dr. Uwe Specht übergibt sein Amt an den Belgier Hans Van Bylen, der schon seit 20 Jahren in verschiedenen internationalen Positionen für die Henkel KGaA tätig ist.

HMI Der Physiker Dr. Ulrich Breuer ist vom Aufsichtsrat des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin



mit Wirkung zum 1. Juli 2005 zum neuen kaufmännischen Geschäftsführer bestellt worden. Vor seiner Tätigkeit für das Hahn-Meitner-Institut war Dr. Breuer fünf Jahre lang Leiter der Stabsstelle „Wissenschaftlich-Technische Planung“ des Forschungszentrums Jülich. Er tritt die Nachfolge von Birgit M. Düppe an, die nach Ablauf Ihrer Amtszeit aus dem Hahn-Meitner-Institut ausscheidet.

IFQ Direktor des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft neu geschaffenen Instituts für Forschungsinformation und Qualitätssicherung (IFQ) wird ab 1. Oktober 2005 der Sozialwissenschaftler Prof. Dr. Stefan Hornbostel, ausgewiesener Experte auf dem Gebiet der Forschungsevaluation. Verbunden mit der Leitung des Instituts ist die Berufung an die Humboldt-Universität zu Berlin.

SARTORIUS Die Sartorius AG strafft ihre Organisation innerhalb der Sparte Biotechnologie. Vorstandssprecher Dr. Joachim Kreuzburg hat im Vorstand die Verantwortung für die Biotechnologie übernommen. Reinhard Vogt ist weltweit zuständig für den Vertrieb und das Marketing der Gesamtparte. Für Forschung und Entwicklung, Produktion sowie Supply Chain Management der Sparte Biotechnologie übernahm Volker Niebel die weltweite Gesamtverantwortung.

THERMO ELEKTRON Markus Schreyer übernimmt mit sofortiger Wirkung die Geschäftsführung von Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH. Er übernimmt diese Aufgabe von Dr. Hartmut Braun, der Anfang Juli der Belegschaft am Standort Karlsruhe angekündigt hatte, das Unternehmen auf eigenen Wunsch zu verlassen. Markus Schreyer wird neben seinen Aufgaben als Geschäftsführer weiterhin die Rolle des „Vice President of Global Sales“ des Geschäftsbereichs Control Tum die Produktlinie Material Characterization erweitert wird.

EHRUNGEN

Für seine herausragenden Beiträge zu katalytischen Verfahren für die organische Synthese erhält der 32-jährige Chemiker **Professor Dr. Frank Glorius**, Professor für Organische Chemie an der Universität Marburg, den **BASF Catalysis Award 2005**. Die mit 10 000 Euro dotierte Auszeichnung wurde auf dem „Heidelberg Forum of Molecular Catalysis“, einer internationalen Fachtagung, überreicht.



Professor Dr. Rüdiger Bormann wurde am 29. Juni 2005 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich mit der **Staudinger-Durrer-Medaille** für seine Beiträge zur Entwicklung neuartiger nanostrukturierter Materialien, die für die künftige Wasserstoffspeicherung für mobile Anwendungen geeignet sind, ausgezeichnet. Weiterhin wurde er für seine Forschungen im Bereich der Thermodynamik metastabiler Phasen geehrt. Er ist Mitarbeiter am GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht, und hat parallel dazu einen Ruf an die Technische Universität Hamburg Harburg angenommen.

Professor Theodor W. Hänsch, Lehrstuhlinhaber für Experimentalphysik und Laserspektroskopie der LMU München und Direktor des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik in Garching, ist Preisträger des **Otto-Hahn-Preises 2005**. Der Laser- und Quantenoptik-Spezialist erhält die mit 50 000 Euro dotierte Auszeichnung für seine Forschung in der Laserspektroskopie. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Deutsche Physikalische Gesellschaft haben ihren Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik mit dem Otto-Hahn-Preis der Stadt Frankfurt verschmolzen. Die Verleihung findet am 29. November 2005 in der Frankfurter Paulskirche statt.

„Wo bleibt die Zeit?“

So lautet die fünfte Preisfrage der Jungen Akademie an der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften und der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina. Teilnehmen kann jeder aus aller Welt, mit Ausnahme von Mitgliedern der Jungen Akademie. Die Form der Beiträge ist variabel: ein Experiment, eine wissenschaftliche Abhandlung, ein Essay, ein Gedicht, ein naturwissenschaftliches Paper oder eine Erzählung. Möglich sind auch eine Komposition, ein Bild, eine Fotografie, ein Video, eine Installation oder eine Skulptur, sowie Kombinationen aller Art. Es werden drei Preise in Höhe von 5000, 2500 und 1500 Euro vergeben. Die Bekanntgabe der Preisträger und die Preisverleihung finden im Rahmen der Festveranstaltung der Jungen Akademie im Sommer 2006 statt. Einsendungen sind bis zum **31.12.2005** zu richten an die: Geschäftsstelle der Jungen Akademie, Stichwort: „Preisfrage“, Jägerstraße 22/23, 10117 Berlin, Telefon +49 (0)30 20370 650, Fax +49 (0)30 20370 680, E-mail: office@diejungeakademie.de. Weitere Informationen unter www.diejungeakademie.de/preisfrage/index_6.htm.

Empirische Analyse zur Bildung im Erwerbsleben

Der vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im November 2004 berufene Rat für Sozial- und Wirtschaftsdaten (RatSWD) schreibt einen neuartigen wissenschaftlichen Wettbewerb aus: Nachwuchswissenschaftler in Universitäten, Hochschulen sowie außeruniversitären Einrichtungen sind aufgefordert, das Thema „Bildung im Erwerbsleben“ empirisch zu bearbeiten. Der RatSWD fördert maximal 20 empirische Originalstudien zum Thema. Die Analysen sollen vornehmlich auf Daten der amtlichen Statistik beruhen, insbesondere auf den folgenden Datensätzen: Mikrozensus, CVTS (Erhebung

Evolutionsbiologie

Die VolkswagenStiftung möchte die Evolutionsbiologie an deutschen Universitäten strukturell stärken und besser vernetzen. Hierfür wurde die „Förderinitiative Evolutionsbiologie“ entwickelt, die fünf Komponenten umfasst: Ausbildungskonzepte, Förderung von Doktoranden/Postdoktoranden, Gastprofessuren, Symposien und Sommerschulen. Zentrale Komponente der Förderinitiative ist ein Wettbewerb: Hochschulen sollen die Vermittlung evolutionsbiologischer Konzepte in der universitären Ausbildung besser verankern. Von zentraler Bedeutung ist, dass durch die neu zu schaffenden Strukturen eine enge Verflechtung evolutionsbiologischer Konzepte mit anderen Lehrinhalten erzielt wird. Daher sollte nach Möglichkeit mehr als ein Fachbereich einbezogen sein. Es werden vier bis fünf Universitäten mit jeweils bis zu 300 000 Euro gefördert. Die Förderphase beträgt drei bis vier Jahre, eventuell kann eine Förderung für weitere zwei Jahre beantragt werden. Stichtag zur Einreichung von Anträgen ist der **31. Oktober 2005**. Details zu den Ausschreibungsbedingungen unter www.volkswagenstiftung.de/curriculumevolutionsbiologie.

Preis für junge „Naturdetektive“

„Die Naturdetektive“ sind das Internetportal für die Kinder- und Jugendumweltbildung des Bundesamtes für Naturschutz (BfN). Die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) kümmert sich im Auftrag des Bundesverbraucherschutzministeriums mit Fördermitteln und Öffentlichkeitsarbeit um die nachwachsenden Rohstoffe. Weil die NaWaRos in diesem Jahr eines der zwölf Themen bei den Naturdetektiven sind, startet das Internetportal zusammen mit der FNR vom **4. Juli bis zum 31. September** einen Wettbewerb: „Wir wollen von Euch wissen, was für nachwachsende Rohstoffe in Eurer Umgebung angebaut werden. Es gilt, einen oder mehrere Landwirte, die es in Eurer Nachbarschaft gibt oder die Ihr kennt, zu befragen. Nicht immer, aber in vielen Fällen wissen die Landwirte, was die Abnehmer ihrer Produkte daraus herstellen. Lasst Euch die Felder zeigen und erklären, was aus den dort wachsenden Pflanzen einmal wird. Schreibt es auf und veröffentlicht es auf der NaWaRo-Reporterseite auf www.naturdetektive.de. Als freiwillige Zusatzaufgabe könnt Ihr die gefundenen NaWaRos auch auf einer Karte im Maßstab 1 : 25 000, gibt's im Buchhandel, eintragen und den Ausschnitt ebenfalls auf den Reporterseiten einstellen. Oder Ihr macht ein Foto von „Eurem“ Bauern auf dem NaWaRo-Feld als Illustration zum Text. Ihr könnt uns das Ganze auch per Post schicken, wir veröffentlichen es dann für Euch. Die Adresse und eine genaue Anleitung zum Wettbewerb findet Ihr auf der Startseite der Naturdetektive. Gewinnen könnt Ihr unter anderem dekorative Saatgutkästen mit 28 ausgewählten Arznei- und Gewürzpflanzen-Samen. Arzneipflanzen zählen übrigens auch zu den nachwachsenden Rohstoffen.“ Nicole Paul, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Hofplatz 1, 18276 Gülzow, Tel 03843 69 30 0 oder www.fnr.de.

Anregungen für Verpackungsbioniker

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

Die unterschiedlichen Verkaufsverpackungen gibt es ebenso in mehreren Größen wie auch die Natur ihre Schalen-Verpackungen auf die Abmessungen der Frucht einstellt. Doch während an den Industrie-Verpackungen noch heruoptimiert wird, dienen die Schutzhüllen der Schalenfrüchte bereits als optimal entwickelte und an die Bedarfsfunktionen der Natur angepasste Umhüllungen, die sich auch dadurch auszeichnen, dass die Gewichts-Relationen von Schale und Frucht in weiten Bereichen konstant ist. Davon können Verpackungs-Bioniker eine Menge lernen. Aber auch der Verbraucher kann sich ein Bild davon machen, was er wirklich bezahlt. Bezahlte er für den Netto-Inhalt von einem Kilogramm Bananen und die gleiche Menge Orangen wirklich das gleiche, wenn der Kilopreis für die Brutto-Menge identisch ist?

Einführung

Beim Einkauf von Schalenfrüchten stellen wir uns oft die Frage: Wieviel habe ich jetzt eigentlich an Netto-Frucht gekauft und bezahlt. Die Natur liefert ihre Verpackungen in unterschiedlicher Art mit, von der Bananenschale bis zur harten Verpackung der Kokosnuss. Dagegen mutet es fast ungerecht an, dass der Handel gesetzlich gezwungen wird, seine Netto-Inhalte auszuweisen. Als der Lebensmittelproduzent dann hinterlistig dazu überging, von den bekannten Gewichtseinheiten Pfund und Kilo abzuweichen, was heute schon vielfach der Regel entspricht, etwa mit 80, 125, 225, 350 oder 450g, zog die Rechtsprechung wieder in verbraucherfreundlicher Weise nach und verpflichtet dem Konsumenten die entsprechenden Kilopreise anzuzeigen.

Wer aber zeigt dem Kunden an, wieviel Gramm Banane er kauft oder wieviel Gramm Ei-Inhalt ohne Schale er wirklich bezahlt. Hat der Kunde mehr davon, sich die dünnschaligen Mandarinen oder kleinen

Der Autor

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

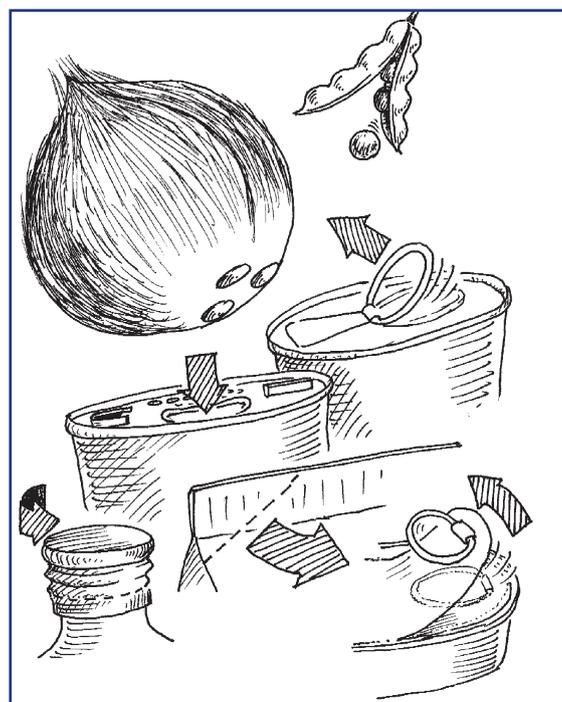


Abbildung 1: Sollbruchstellen in der Natur und bei Verpackungen.

Orangen in den Einkaufskorb zu legen, oder gelangt er mit den riesigen dickschaligen Navel-Apfelsinen zu mehr Fruchtfleisch?

Wie sieht es bei den Nüssen aus? Die Kilopreise sind in der Regel in einem Geschäft vergleichbar, aber mit welcher Nuss habe ich den meisten Inhalt?

Analog könnte man bei den Hühner-Eiern beispielsweise fragen, ob es vom hauswirtschaftlichen Standpunkt geschickter wäre, nur große Eier einzukaufen. Bei den Verkaufsverpackungen der Getränke, Konserven und Marmeladen kann der Kunde glücklicherweise auf dem Etikett lesen, welche Inhalts-Mengen ihn erwarten.

Industrie- und Verkaufsverpackungen unterscheiden sich jedoch in einigen Funktionen erheblich von denen der Natur. So fragt sich mancher auf Abfall-Minimierung bedachte Käufer: „Soll ich nun drei kleine Packungen aus dem Regal nehmen oder doch lieber zu der größeren Familien-Packung greifen?“

Darüber hinaus schauen sich Verpackungs-Bioniker die Vorbilder aus der Natur genau an. Sie erleben immer wieder, dass die Natur in manchen Funktionen den industriell gefertigten Verpackungen noch

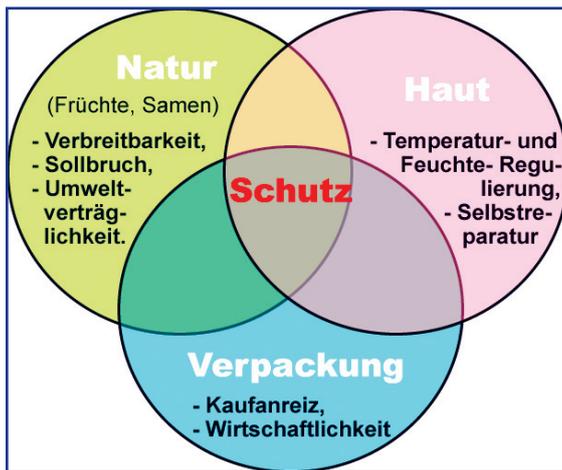


Abbildung 2: Funktionen von Schalen der Natur, Haut und Verkaufs-Verpackung.

deutlich überlegen ist: vor allem in der optimierten Material-Wahl und der guten Kompostierbarkeit nach Erfüllen der Aufgaben. Udo Küppers und Helmut Tributsch befassen sich schon seit längerem mit der Bionik der Verpackung und beschreiben eine Vielzahl von Optimierungen, die Bioniker aus der Natur in die Verpackungstechnik übertragen konnten („Verpacktes Leben – verpackte Technik“, Wiley-VCH, Weinheim, 2002). Als eines der eindrucksvollsten Beispiele erscheint mir die Übertragung der verschiedenen Varianten der Sollbruchstellen auf die Technik. 1965 erfand der Amerikaner Ermal Freeze die Zugring-Getränkedose, die „Pop-Top-Dose“ mit der Aufreißflasche, die er zum Patent US 334.9949 am 6 Juli 1965 anmeldete. Es folgten aufreißbare Nuss- und Fischdosen, Bonbon- und Milch-Tüten und viele ähnliche Öffnungsmechanismen in Gebrauchsverpackungen (Abbildung 1).

Theoretische Grundlagen

Wenn wir von Verpackungen im Vergleich zur Natur sprechen, meinen wir in der Regel die Verkaufsverpackungen, nicht die Um- und Transportgebilde. Hier sollen einige Funktionen betrachtet werden. Beispielsweise spielt es eine gewisse Rolle, ob eine große Oberfläche, zum Beispiel für Werbebotschaften, oder ein möglichst großes Volumen mit geringem Material-Aufwand verpackt werden soll. Bei Früchten ist die Schalendicke in Relation zur Größe beziehungsweise dem Gewicht der Frucht von Bedeutung.

Verpackungs-Funktionen

Mit dem Vorgehen der Wertanalyse lassen sich auch für Verpackungen eine Reihe von Funktionen ermitteln. Auf jeden Fall soll sie Schutz bieten: Schutz vor mechanischer Beschädigung, aber auch gegen Eindringen von Luft, Licht, Feuchte, Schmutz, Mikroorganismen. Für Verkaufsverpackungen ist aber auch der

Wiedererkennungswert ebenso von Bedeutung wie Werbeaufdrucke, die zum Kauf animieren sollen, auch mit Zusätzen wie „Neu“ oder „Jetzt noch preiswerter!“ oder „Platz 1 im Warentest 2005“. Für manche Inhalte sind besondere Mehrfach-Verschlüsse und Zusätze notwendig, wie Strohalm, Löffel oder Messbecher. Dabei sollen möglichst wenig Materialien verwendet werden und keine giftigen Stoffe zum Einsatz kommen. Manche Verpackungen müssen stapelbar, befestigbar und wiederverwendbar sein.

Von solchen Zielen bleiben die Naturverpackungen weitgehend verschont: aufgrund ihrer umweltverträglichen, nachwachsenden und transportmittelfreien Rohstoffe kann sie sich Materialeinsatz im Überfluss leisten. Energie-Lieferant ist die Sonne. Bleibt sie aus, schaltet die Natur auf Sparbetrieb oder im Winter gar auf Betriebsferien um. Die Samen-Früchte dienen als Nahrung für zahlreiche Lebewesen. Ihre Mutterpflanzen haben daher nicht immer ein hohes Interesse daran, dass sie für die Nahrung anstatt der Vermehrung missbraucht werden. So sind die Schalen unscheinbar und mit tarnender Oberfläche versehen. Abbildung 2 zeigt einige Funktionen von Naturverpackung, Haut als Verpackung der Lebewesen und Industrie-Verpackung. Gemeinsam ist allen Hüllen die vielfältige Schutzfunktion.

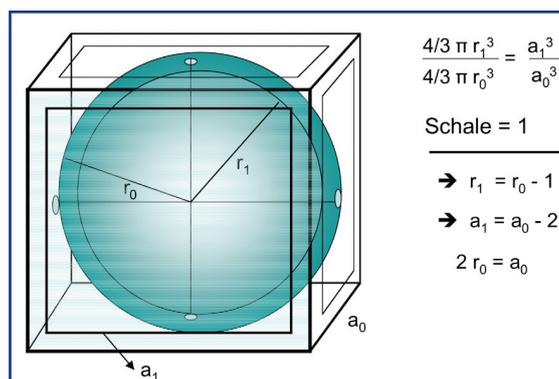
Schalen- und Behälter-Dicke

Aus der Natur kennen wir, dass die Kugel und der Würfel die geringste Oberfläche bei gegebener Menge aufweisen: ohne fremde Krafteinwirkung formt die Oberflächenspannung einen Wassertropfen zur Kugel mit dem Volumen $V = 1/6 \pi d^3$.

Das Volumen eines Würfels, in den eine Kugel gerade hineinpaßt, ist $6/\pi$ -mal (= 1,91-mal) größer: $V = d^3$ (Abbildung 3).

Haben diese beiden Körper eine Schale von 1mm Dicke, so muss die Frucht keinen allzu großen Durchmesser besitzen, um noch einen brauchbaren Anteil an Fruchtfleisch zu bekommen. Die Litschi-Frucht

Abbildung 3: Werden von Würfel und Kugel, bei denen Kantenlänge und Durchmesser gleich sind, gleich dicke Schalen entfernt, so sind die Verhältnisse der Volumina von entstehenden zu den ursprünglichen Körpern gleich.



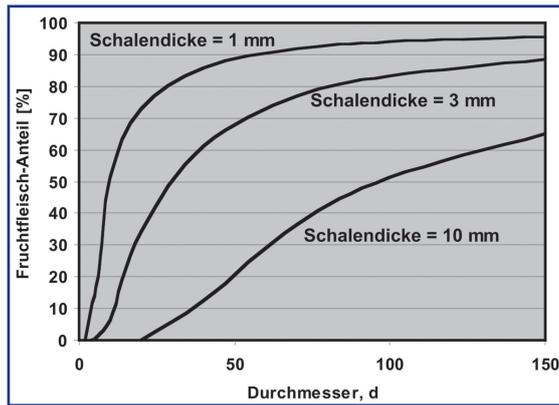


Abbildung 4: Theoretischer Fruchtfleisch-Anteil bei Orangen unterschiedlicher Durchmesser und Schalendicke.

wäre ein gutes Beispiel dafür, hätte sie nicht einen so großen Kern.

Bei dickeren Schalen, wie es bei den Apfelsinen der Fall ist, müssen sie dann auch eine entsprechende Größe haben, um noch hinreichend Fruchtfleisch genießen zu können. Eine Orange von 8 cm Durchmesser und einer Schalendicke von 1 cm hätte ebenso einen nur 50%igen Frucht-Anteil wie eine 4 cm große Orange mit einer 0,5 cm dicken Schale. Abbildung 4 zeigt der Einfachheit halber an einem Würfel die Fruchtinhalte in Abhängigkeit von der Kantenlänge und der Schalen-Dicke. Die Relationen treffen auch auf Kugeln mit entsprechendem Durchmesser zu. Analoge Betrachtungen sind auch für die Dicke von Behältern anzustellen, um den Verpackungs-Anteil abzuschätzen.

Oberfläche und Volumen

Eine Creme-Dose und noch mehr die Hülle einer Compact Disc sind Beispiele für flache, handliche aber auch oberflächenreiche Verpackungen. Konservendosen folgen anderen Abmessungen, beispielsweise Durchmesser von 7,5 bis 10 cm und Höhen von 8,5 bis 14,5 cm. Relativ kleine Dosen treffen wir beispielsweise bei Mandarinen-Konserven an ($d = 7,5$ cm; $h = 8,5$ cm), relativ hohe bei den Konserven

Abbildung 6: Abnehmende Volumen-Oberflächen-Relation bei Säulen-Verpackungen mit zunehmendem Radius.

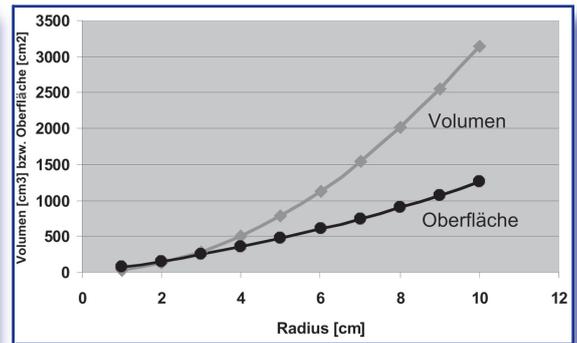
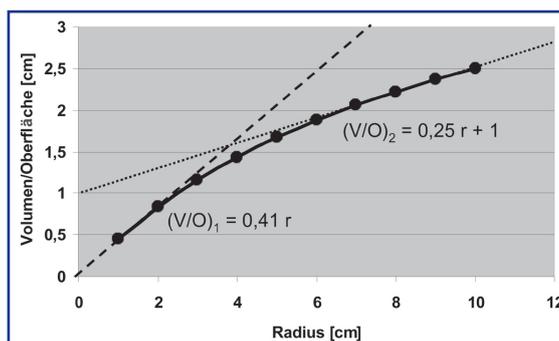


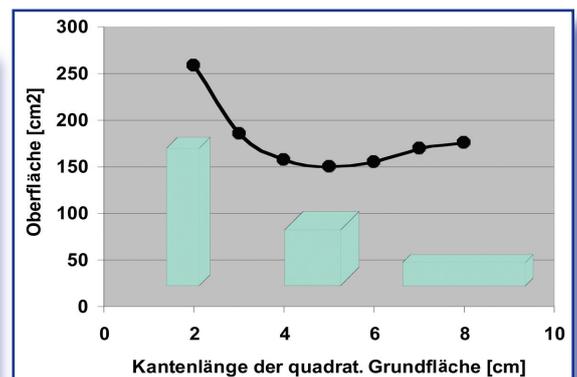
Abbildung 5: Volumen und Oberfläche einer Säulen-Verpackung mit steigendem Radius.

mit Würstchen ($d = 7,5$ cm; $h = 14,5$ cm). Gemüse-Konserven haben üblicherweise Abmessungen von $d = 10$ cm und $h = 12$ cm mit Füllgewichten von 800 bis 900g bei einem Volumen von etwa 940 ml. Wie sich Volumen und Oberfläche mit steigendem Radius von Dosen gleicher Höhe auswirken, veranschaulicht Abbildung 5. Mit einem Dosen-Durchmesser von 10 cm ist nicht nur die obere Grenze der Griffbarkeit erreicht, sondern auch ein Optimum an Volumen/Oberflächen-Verhältnis und damit auch an minimalem Material-Verbrauch (Abbildung 6).

Ähnliche Betrachtungen lassen sich an Papier-Verbund-Packungen anstellen, wie wir sie von den Getränke-Packungen und Milchtüten her kennen. Natürlich ist auch hier der Kubus die Verpackung mit dem geringsten Materialeinsatz bei vorgegebenem Volumen. Gehen wir der Einfachheit halber von einem Würfel der Kantenlänge von 5 cm aus, so zeigen sich große Veränderungen der Oberfläche, wenn wir zu geringeren Grundflächen gehen und moderate Vergrößerungen der Oberfläche, wenn wir zu flacheren Quader-Verpackungen, quasi im Buch-Format, wechseln (Abbildung 7).

Danach zu urteilen, schneiden die hohen 1-l-Getränke-Kartons der Abmessung $6 \times 7 \times 24$ cm (1.008 cm³) verpackungstechnisch bezüglich des Material-Verbrauches nicht besonders gut ab. Ein 10×10

Abbildung 7: Material-Optimierung durch minimale Oberfläche.



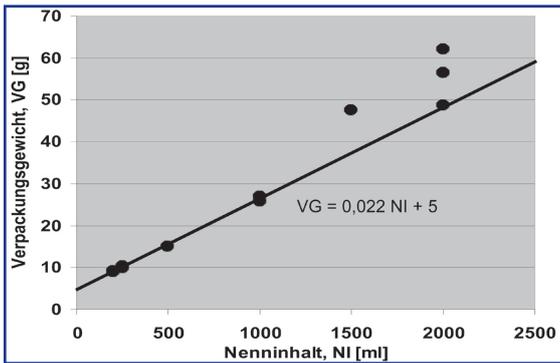


Abbildung 8: Verpackungs- und Inhaltsgewichte bei Verbund-Kartons.

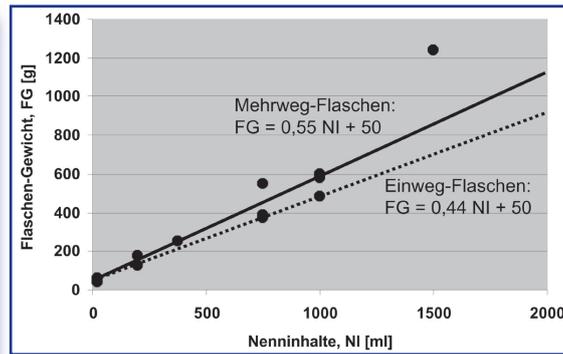


Abbildung 9: Flaschen und Inhaltsgewichte bei Einweg- und Mehrwegflaschen.

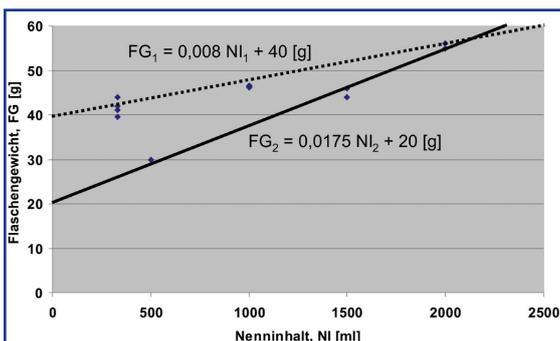
x 10 cm-Würfel wäre geeigneter. Denn er ist noch greifbar und hat nur eine Oberfläche von 600 cm², im Gegensatz zu 708 cm² des Beispiels mit den gängigen zitierten Abmessungen. Auch das besonders griffige Buchformat der Abmessungen 7 x 10 x 14,5 wäre da mit einer Oberfläche von 633 cm² geeigneter. Die Verpackungs-Material-Ersparnis läge knapp über 10%.

Bei den 1,5-l-Getränk kartons nimmt man annähernd diese Grundfläche und nähert sich so dieser materialsparenden Idee schon etwas: sie haben mit Abmessungen von 7 x 9,5 x 22,8 cm (1.516 cm³) eine Oberfläche von 885 cm. Ein Würfel hätte die Kantenlänge von 11,5 cm mit einer Oberfläche von 794 cm², ist jedoch etwas unhandlich. Etwas sparsamer käme das Buchformat 6,8 x 15 x 15 cm mit 858 cm² Oberfläche oder 7 x 12 x 18,1 cm mit ähnlich großer 856 cm² Oberfläche: eine Einsparung von etwa 3% an Verpackungs-Verbundkarton.

Verkaufsverpackungen

Bei den Verpackungen von Getränken, Schokolade und Marmelade soll gezeigt werden, dass die Verpackungsgewichte mit unterschiedlichen Füllgutmengen nicht immer linear verlaufen. Oft sind es auch zusätzliche Tragehilfen bei größeren Gebinden oder spezielle Auslauf- und Verschlussmechanismen, die von der Linearität der Füllgut-Relationen zum Gesamtgewicht abweichen lassen.

Abbildung 10: PET-Flaschen- und Inhalts-Gewichte.



Getränke-Kartons

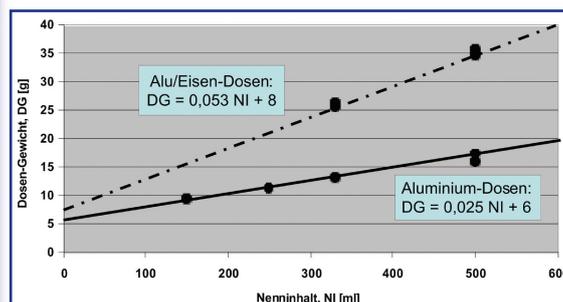
Bis zu 2-l-Gebinden folgt die Relation von Verpackungsgewicht (VG) und Nenninhalt (NI) der linearen Gleichung $VG = 0,022 NI + 5$ [g], entsprechend 2,6% Gebinde-Anteil vom Brutto-Gewicht einer 1-l-Packung.

Bei höheren Gewichten kommt es jedoch vereinzelt zu Abweichungen in Richtung höherer Verpackungsgewichte (Abbildung 8). Bei den Verbundkartons, die aus gewachstem Papier, Polyethylen und Aluminium bestehen, handelt es sich um klassische Einweg-Verpackungen. Ein Material-Recycling war in den ersten Jahren nicht wirtschaftlich möglich. Heute lässt sich dieses Material im Rahmen des Dualen Systems wirtschaftlich aufschließen, trennen und der Verwertung zuführen.

Glas-Flaschen

Die klassische Glasflasche, die früher nur den kostbareren Flüssigkeiten wie Wein und Speiseölen vorbehalten war, ist schon fast als Naturprodukt zu verstehen, denn zumindest an Sand und Kalk mangelt es uns nicht auf der Erde. Soda und die Schmelzenergie, vor allem aber das relativ hohe Verpackungsgewicht und die Bruch- und Abplatz-Anfälligkeit bewirken bei vielen Produzenten eine Abkehr von diesem Verpackungsmaterial. Das Flaschengewicht (FG) steigt in

Abbildung 11: Getränke-Dosen-Gewichte und Inhalts-Volumina.



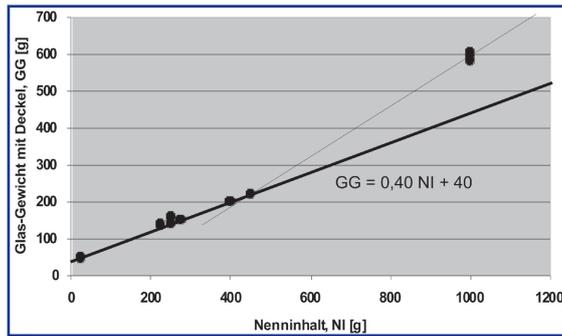


Abbildung 12: Gewichte von Marmeladen-Gläsern und ihre Inhalte.

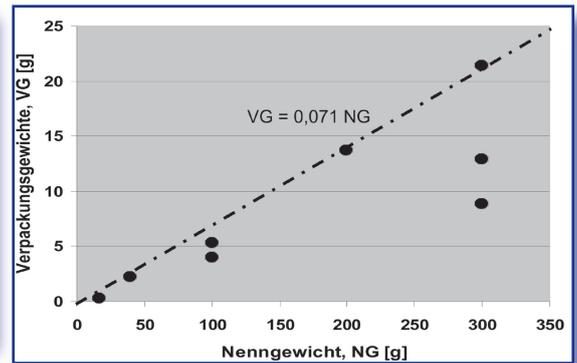


Abbildung 13: Gewichte von Tafeln Schokolade und ihrer Verpackung.

der Regel mit dem Nenninhalt (NI) überproportional an. Von der 0,2-l Pfläumli-Flasche bis zur 1-l-Weinflasche halten die Glasgebilde die lineare Beziehung $FG = 0,55 NI + 50$ [g] ein, entsprechend 37,5% Gebinde-Anteil vom Brutto-Gewicht bei einer 1-l-Flasche.

Etwas günstiger liegt das Flaschengewicht bei ausgewiesenen Einwegflaschen: Sie folgen bis zu 1-l Inhalt der Geraden $FG = 0,44 NI + 50$. Die 1-l-Einweg-Flasche verfügt damit über einen Gebinde-Anteil von etwa 33% (Abbildung 9).

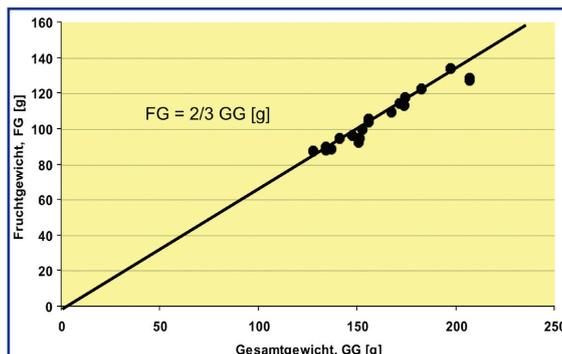
PET-Flaschen

Als Renner auf dem Getränke-Markt mit Getränke-Inhalten bis zu 2 Litern haben sich Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) erwiesen. Die meisten Limonaden und Mineralwässer befinden sich seit einigen Jahren in diesen Gebinden. Sie geben keine Chemikalien wie Weichmacher ab, sind völlig transparent, hinreichend stabil und gut recycelbar. Für lichtempfindliche Säfte sind sie jedoch nicht geeignet.

Ihre Verpackungsgewicht/ Nenninhalts-Beziehung folgt der linearen Gleichung bis zum 2-l-Gebinde, entsprechend einem Verpackungsanteil von % für die 1-l-Flasche (Abbildung 10).

Interessant sind die Griffmulden bei größeren Mineralwasserflaschen, die den Material-Aufwand jedoch geringfügig erhöhen.

Abbildung 14: Netto- und Bruttogewichte von unterschiedlich großen Bananen.



Getränke Dosen

Die Getränkedosen aus Aluminium oder beschichtetem Eisenblech erfreuen sich an Kiosken und für Automaten großer Beliebtheit. Ihre Portionen sind mit 330 ml oder 0,5 l Inhalt übersichtlich, schnell kühlbar und liegen gut in der Hand. Der praktische Ring an der vorgekerbten Sollöffnung macht diese Gebinde zusätzlich verbraucherfreundlich.

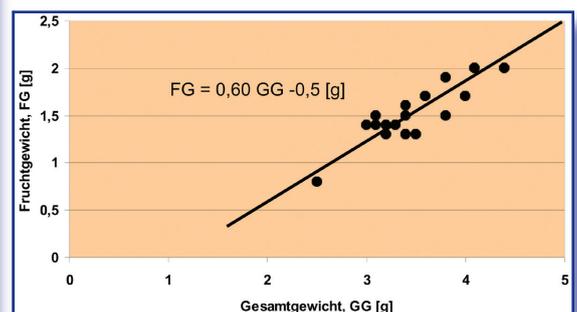
Die reinen Aluminiumdosen sind nur halb so schwer wie die magnetischen Eisen-Dosen. Beide Verpackungsmaterialien, die bis zu 500 ml im Handel sind, den linearen Beziehungen zwischen Dosengewicht (DG) und Nenninhalt (NI) (Abbildung 11):

$$DG = 0,025 NI + 6$$

$$DG = 0,053 NI + 8.$$

Manche Dosen sind auffallend schmal. Legte man die noch relativ gut griffige 500 ml- oder 330 ml-Dose mit einem Durchmesser von 6,5cm zugrunde, ließen sich an den schmälere 250ml- oder gar 150ml-Dosen, wie sie in Flugzeugen angeboten werden, noch Material-Einsparungen vornehmen. Würde man den schmalen taurin- und coffeinhaltigen Power-Getränkedosen mit einem Durchmesser von nur 5,2 cm und einer Höhe von 13,4 cm, also noch etwa 2 cm höher als die gängigen Cola-/ Limo-Dosen ebenfalls einen gängigen Durchmesser von 6,5 cm verpassen, rutschen sie von der 13,4 cm-Höhe hinab auf 8,6 cm Höhe. Sie enthalten ja auch nur 250 statt 330 ml. Zusätzlich sparte man um die 7,5% an Dosenblech.

Abbildung 15: Netto- und Bruttogewichte unterschiedlich großer Haselnüsse.



Marmeladen-Gläser

Auf dem Tablett der Flugzeug-Verpflegung sowie auf den Frühstücksbuffets der noblen Hotels stehen mitunter auch kleine Marmeladen-Gläschen mit 25 g Inhalt. Sie wiegen mit Deckel und Banderole leer 54 g. Aber auch höhere Marmeladen-Gewichte werden in Gläser der gleichen Gewichts-Relation gefüllt. Die lineare Beziehung zwischen Glasgewicht mit Deckel (GG) und dem Nenninhalt (NI) folgt der Gleichung $GG = 0,40 NI + 40$ [g]. Ein Marmeladenglas mit den üblichen 450 g Inhalt hätte danach ein Verpackungsgewicht (= Glasgewicht) von 22 g. Und ein Gläschen mit 25 g Inhalt ein Gewicht von 50 g.

Für Gläser mit einem Kilogramm Marmelade setzen die Produzenten allerdings deutlich mehr Material ein, als es der Gleichung entspricht. Hier steht die Stabilität über dem Wunsch nach Materialersparnis und Minimierungs-Gebote für Tara-Gewichte (Abbildung 12).

Schokoladen-Verpackung

Sehr große Unterschiede in der Verpackung sind bei den Tafeln Schokolade zu finden. Sie variieren von leichten Kunststoff-Folien bis zu Doppelverpackungen in Aluminium-Folie und Papier mit zusätzlicher Papp-Einlage. Auch Zellophane in Kartonagen mit Sichtfenster sind in den Regalen der Kaufhäuser zu finden. Von der Standard-Kombination Alu-Folie und Papier ist eine Linearität bis zur 300 g-Tafel zu erkennen (Abbildung 13). Verpackungsgewicht (VG) und Nenngewicht (NG) folgen der Geradengleichung $VG = 0,071 NG$. Einfache Folienverpackungen zum Beispiel der Marke „Ritter Sport“ sind jedoch erheblich leichter. Bei den 300 g-Tafel macht sich das besonders deutlich bemerkbar.

Verpackungen der Natur

Die Natur hält eine Unmenge der verschiedensten Verpackungs-Strategien bereit, alle für die spezielle Bedürfnis-Struktur optimiert. Anhand von drei Beispielen, den Bananen, den Nüssen und den Hühner-Eiern sei die Verpackungs-Technik der Natur etwas näher beleuchtet.

Bananen-Schalen

Die Verpackung der Bananen muss des öfteren als Vergleich zu Industrie-Verpackungen herhalten. Verpackungs-Ingenieure sind mit Recht stolz auf ihre Leistungen. Immerhin machen Bananen-Schalen ein Drittel des Gesamt-Gewichtes von Bananen aus, wenn wir sie einzeln, abgetrennt von Staudenresten betrachten. Dabei steigt das Schalen-Gewicht (SG) beziehungsweise das Frucht-Gewicht (FG) mit geringer statistischer Abweichung mit dem Gesamt-Gewicht (GG) der Banane an (Abbildung 14):

$FG = 2/3 GG$ beziehungsweise $SG = 1/3 GG$.

Bananen, die wir nach Deutschland importiert bekommen, variieren zwischen 150 und knapp über 200 g. Die Frucht verhält sich von Grund auf ehrlich gegenüber dem Käufer: ob er große oder kleinere Früchte in seinen Einkaufskorb legt, stets hat er mit einem Frucht-Anteil von 66% zu rechnen.



Tabelle 1: Netto-Brutto-Relation bei Verkaufs-Verpackungen und Schalenfrüchten.

A. Verkaufs-Verpackungen			
Verpackungen	Bruttogewicht [g]	Nettogewicht [g]	N/B-Relation [%]
Getränke-Kartons	1.026	1.000	97,5
Getränke-Glasflaschen	1.600	1.000	62,5
PET-Flasche	1.038	1.000	96,5
Al-Getränke-Dosen	517	500	96,5
Marmeladen-Gläser	750	500	66,5
Verpack. f. Tafeln Schokolade	107	100	93,5
B. Natur-Verpackungen (Schalen)			
Banane	150	100	66,5
Orangen	250 - 350	170 - 300	85
Kiwis	73	66	90
Litschi	21	15	71
Honigmelone	85	72	85
Geschälte Kartoffel	120	94	78
Pell-Kartoffel	120	105	88
Geschabte Karotte	120	94	78
Zwiebel	120	105	88
Erdnuss	1,9	1,4	72
Pistazie	2,2	1,1	50
Haselnuss	4	2	50
Pecannuss	8	4,5	56
Walnuss	5,2	2,8	54
Kokosnuss	1.000	750	75
Coco-de-Mer	20.000	16.500	82,5
Hühner-Ei	45 - 55	40-50	90
Enten-Ei	65-75	70	89,8
Gänse-Ei	160 - 170	140 - 150	87
Straußen-Ei	1.440	1.150	80
Nordsee-Krabben	500	125	25

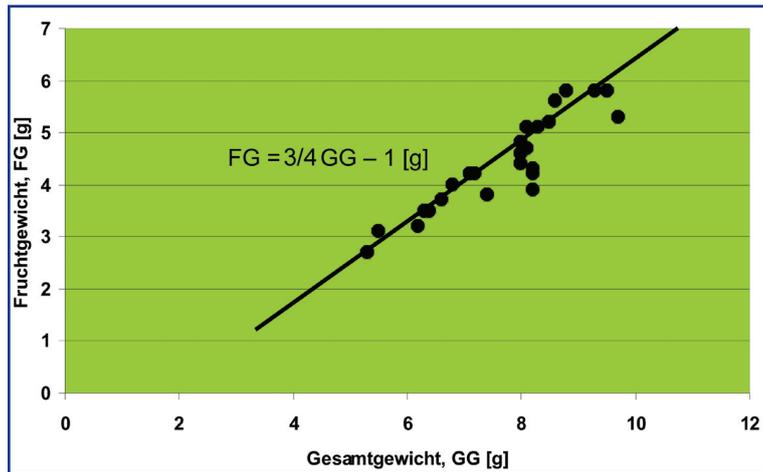


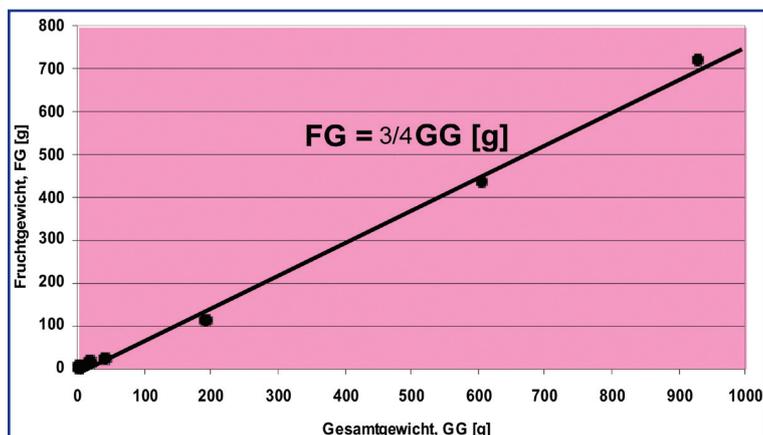
Abbildung 16: Netto- und Bruttogewichte unterschiedlich großer Pecannüsse.

Ließe sich eine Banane besser verpacken? Etwa als Würstchen in licht- und gasundurchlässiger Folie? Da würde man viele Funktionen einer Bananenschale übersehen. Sie schützt vor mechanischen Stößen und zeigt diese durch Braunverfärbung auch an. Ferner hilft sie bei der Regulierung der Nachreifung und zeigt auch diese durch Farbänderung von Grün nach Gelb an. Sie isoliert gegen große kurzzeitige Temperatur-Schwankungen, und Überschreitungen der Temperatur-Limits sind ebenfalls an der Schale schnell ablesbar.

Nuss-Schalen

Kaum eine Hartschalenfrucht offenbart sich in einer derartigen Vielzahl wie die unterschiedlichen Nussarten. Die meisten kennen wir zumindest von der Zeit um Weihnachten, wenn die Geschäfte diverse Nüsse anbieten. Betrachten wir zunächst die Verpackungs-Relationen von Haselnüssen und Pecannüssen etwas genauer: Haselnüsse variieren von 2,5 g bis 4,5 g je Nuss. In diesem Bereich folgt das Frucht-

Abbildung 17: Netto- und Bruttogewichte von der Hasel- bis zur Kokosnuss.



gewicht (FG) der linearen Gleichung $FG = 0,60 GG - 0,5$ [g] (Abbildung 15).

Nur geringfügig steiler verläuft die analoge Gerade für die Pecannüsse: $FG = \frac{3}{4} GG - 1$ [g] (Abbildung 16). Die Pecannüsse sind etwas schwerer. Einzelne Nüsse bringen Gewichte zwischen 4,5 und fast 10 g auf die Waage. Bei beiden Nuss-Arten fällt die relativ hohe Varianz der Gewichte auf. Jedoch ist sie nicht so groß, dass es Schwierigkeiten bereitet, eine Ausgleichs-Gerade relativ exakt in das Punktefeld zu plazieren.

Als deutlich schwerere Nussart ist die Kokosnuss heranzuziehen. Sie erreicht Gewichte bis an die 1000 g und sicherlich auch noch darüber. Noch gewichtiger ist die auf den Seychellen beheimatete Coco-de-Mer-Nuss mit einem Gewicht um die 20 kg. Sie ist jedoch nur als Schale mit einem Gewicht von 3 bis 4 kg zu horrenden Preisen exportierbar.

Immerhin lassen sich auch die Kokosnüsse grob in die Gerade $FG = \frac{3}{4} GG$ [g] einordnen (Abbildung 17). Bei höherer Gewichtung der Kokosnuss-Gewichte verschiebt sich die Gerade zu $FG = 0,80 GG - 50$ [g]. Die ausschließlich auf der Seychellen-Insel Praslin wachsende Coco-de-Mer (Meeres-Kokosnuss) dürfte danach bei einem Bruttogewicht von 20 kg einen Fruchtanteil, inklusive Kern und Gelee, von etwa 16,5 kg enthalten. Damit ist bei den Nüssen mit einer extremen Weite an Frucht-Gewichten erkennbar, dass die Früchte nur im engeren Bereich einer Sorte lineare Beziehungen zwischen Brutto- und Netto-Anteil bilden, beziehungsweise entsprechend Tara zum Gesamtgewicht. Über den weiten Bereich vom Gramm- in den 10 Kg-Bereich hat die Natur den Schalenaufbau der Nuss derart verbessert, dass sie bei großen Früchten auf noch etwas Verpackungsmaterial verzichten kann.

Bei den Ei-Schalen beobachten wir einen gegenläufigen Verlauf mit zunehmender Größe.

Eier

Das Oval eines Hühner-Eis fasziniert und verzaubert selbst so exzentrische Künstler wie Salvador Dali. Er sah in dem Ei das Symbol der Vollkommenheit. Das liegt auch daran, dass der „Goldene Schnitt“, die göttliche harmonische Streckenteilung in dem Ei zu finden ist (Abbildung 18): es ähnelt einer Ellipse, die mit den Achsen im harmonischen Verhältnis $1 : \frac{1}{2}(\sqrt{5}-1) = 1 : 0,618$ ausgestattet ist (Abbildung 18.1). Teilt man die lange Ellipsen-Achse mittels einer der bekannten Methoden nach dem Goldenen Schnitt (Abbildung 18.2), lassen sich mit diesen Durchmesser zwei Kreise einbeschreiben (Abbildung 18.3), die nach Vervollständigen des Ovals die ideale Form eines Hühner-Eis ergeben (Abbildung 18.4). Hühner-Eier, die in mehreren Gewichtsklassen auf den Markt kommen, haben ein durchschnittliches Gewicht von 58 g mit einem

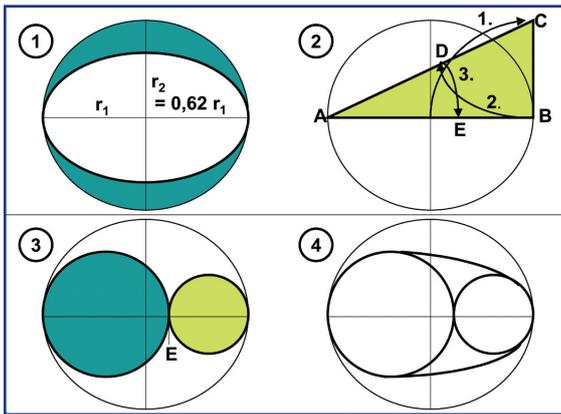


Abbildung 18: (1-4) Das Ei im „Goldenen Schnitt“.

Schalen-Anteil von fast 10%. Der Schalen-Anteil steigt über die größeren Enten- und Gänse-Eier leicht an und erreicht bei den, im Vergleich zu den Hühner-Eiern etwa 20-mal schwereren Straußen-Eiern, etwa 20%. Die Schalen aller Eier sind sehr porös, luftdurchlässig und enthalten in der Größenordnung von 10 000 Poren mit Porengrößen zwischen 15 und 65 Mikrometer.

Betrachtet man Hühner-Eier verschiedener Gewichtsklassen so ergibt sich eine relativ gute Gerade, bei der die Netto-Gewichte 90 % der Brutto-Gewichte entsprechen (Abbildung 19). Unter Berücksichtigung der Netto-Brutto-Relation bis zum Straußen-Ei flacht die Ausbeute an essbarem Anteil von etwa 90 auf 80 % ab: Für die großen Eier der Straußen musste die Natur doch ein höheres Maß an Schutz-Funktionen vorsehen.

Zusammenfassung

An den Verpackungs-Beispielen der Technik und der Natur ist der gemeinsame geradlinige Verlauf der Verpackungs-Gewichte zu den Gesamtgewichten, beziehungsweise im Netto-Brutto-Verhältnis festzustellen. In einer Zusammenstellung (Tabelle 1) der beschriebenen sowie weiterer Beispiele aus der Natur zeigt sich aber auch, dass die Vielzahl der unterschiedlichen Funktionen auch zu unterschiedlichen Verpackungs-Relationen bezüglich des Gesamtgewichtes führt.

Interessant ist der unterschiedliche Trend bei Nüssen und Eiern: während die Evolution bei den Hartschalen-Früchten mit der Größe Einsparungen an Gewicht vornehmen konnte, war sie bei den schweren Eiern der Strauße eher vorsichtig. Zwar haben die Nüsse mit 10 bis 20 Metern eine deutlich höhere Fallstrecke als die Eier, ein geringfügiges Anplatzen ist jedoch für die Entwicklung des Samens eher förderlich. Für ein Straußen-Ei wäre ein Anplatzen und Zerstören der Schutzmembran verhängnisvoll.

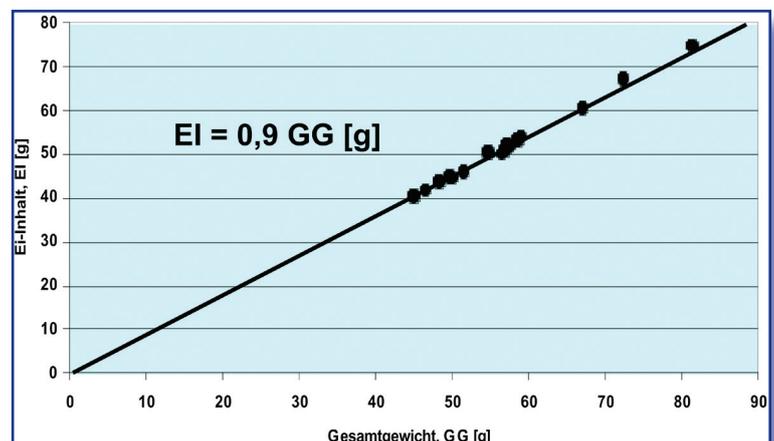
Während eine Reihe von Früchten bereits ohne Schale in den Handel kommen, versucht man bei den Industrie-Verpackungen einerseits die Verpackungs-Gewichte durch Kunststoff (PET) und Leichtmetall (Al) zu verringern, reizt diesen Trend andererseits zugunsten einer vermarktungsfreundlichen Verpackung nicht aus.

Ein gravierender Unterschied zwischen Natur und Technik besteht in der Material-Auswahl, die mit den Haltbarkeits-Anforderungen verbunden ist: die Natur darf oft in Zeitspannen einiger Monate denken. Dann haben die Früchte ihre Schuldigkeit getan und verrotten ohne Schaden. Aus dem Vergleich zwischen technischer- und natürlicher Verpackung lassen sich beispielsweise folgende Übertragungen ableiten:

- Konservendosen aus Aluminium-bedampftem und kaschiertem PET (Abfüllen unter Stickstoff) mit Sollbruch-Öffnung,
- Bedruckbare Schaumstoff-Folien auf PET oder Aluminium,
- Folien-kaschiertes Zellulose- oder Chitosan-Material,
- Kompostierbare Kompromisse zwischen nachwachsenden Rohstoffen und Erdöl-Produkten, wie zum Beispiel Polymerisate aus Ethylen-, Propylen- oder Isopropylen-Zuckern oder -Zuckerderivaten.

Sowohl die Technik als auch die Natur in stärker vernetzter Optimierung hat mit ihren Materialien bereits Grenzen aufgezeigt, die scheinbar nicht mehr überschreitbar sind. Die Verpackungs-Bionik versucht aus den Mechanismen der Natur neue Ideen zu schöpfen. In den vernetzten Eigenschaften liegen noch eine Reihe von Potenzialen: in der Recyclierbarkeit, in den Material-Kombinationen und -Verbänden, in dem Verpackungsgewicht, in den Stabilisierungs-Elementen, in den Formgebungen, in der pigmentfreien physikalischen Farbgestaltung, in Einsparungen an Produktions-Energien, in den Produktionsverfahren sowie im Labeling.

Abbildung 19: Netto- und Bruttogewichte von Hühner-Eiern.



AUFsätze

Das „Lab on the Chip“

Stephen Schulz

Nach grundlegenden Aspekten zur Chemie elektroorganischer Synthesemethoden und der begleitenden Analytik beschreibt Jugend forscht-Gewinner Stephen Schulz hier seine Entwicklung eines Analytik-Chips. Sie begeisterte auch in den USA: Die Intel Foundation vergab für die Arbeit den „Young Scientist Award“. „Lab on the chip“ – die Verkleinerung analytischer Methoden in Form mikrofluidischer Systeme in Kombination mit zum Beispiel elektroanalytischen Techniken ist – seit den ersten DNA-Mikroanalysesystemen bekannt. Die Vorteile dieser Systeme liegen im Einsatz geringer Probenvolumina (bedeutend bei biologischen Proben), in der zwar aufwändigen, aber in großen Serien preiswerten Chipherstellung und nicht zuletzt in der Möglichkeit, große Probenreihen mit sehr geringem Platzbedarf bearbeiten zu können.

Der letztere Aspekt ist für die Entwicklung der Systeme der wichtigste [49], weil durch moderne Forschungsmethoden, wie das high-throughput-Screening in Substanzbibliotheken, immer größere Probenreihen (beispielsweise auf Radikalfängerwirkung) untersucht werden können, was auch mit den „lab on the chip“-Systemen (wenn auch bis jetzt noch in geringem Umfang) möglich ist.

Der Begriff „chip“ stammt von der analogen Herstellungsmethode der elektronischen Mikrochips, welche ebenfalls durch Lithographie auf Schichtsubstraten erzeugt werden. Dabei muss man zum Einen die „lab on the chip“-Anwendungen auf Siliciumsubstraten und die rein mikrofluidischen Systeme auf anderen Substraten wie Kunststoffen oder Glas unterscheiden [12]. Im Fall der klassischen Siliciumwafer als Ausgangsmaterial werden vor allem kleinere Sensoren [14] mit elektrochemischen Messeinrichtungen erzeugt. Im Fall von anderen Substraten [13] werden mikrotechnische Bauteile wie Reaktoren, Pumpen, Wärmetauscher, Osmosemembranen und photometrische Detektionsmethoden miteinander zu funktionierenden Minilaboratorien [12] kombiniert.

Der Nachteil der Techniken liegt in der aufwändigen Konstruktionstechnik, die zu enormen Entwicklungskosten führt. Dies schränkt die Anwendung des Verfahrens im Moment sehr ein, auch weil oftmals die Frage, ob ein Prozess nun wirklich bis in den Nanometerbereich miniaturisiert

werden muss oder ob schon der Mikrometerbereich ausreicht, trotz der starken Euphorie zu diesem Thema [11], häufig trotz der auftretenden hohen Kosten unberücksichtigt bleibt [49].

Wie in der „Jufo-Arbeit 2004“ gezeigt wurde, machte es gerade im Rahmen der Reihenanalytik für Radikalfängereigenschaften Sinn zu miniaturisieren. Deshalb entschied ich mich für den Bau von funktionierenden „lab on the chip“-Anwendungen mit einfachen Mitteln, um einerseits die praktische Grundlage für die Radikalanalytik zu schaffen, andererseits Mittel für die Umsetzung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Elektrometallorganik zu schaffen.

3.1 Konzept: „lab on the chip“ mit handelsüblichen Platinen

Die Idee zum „lab on the chip“ mit einfachen Elektronikplatinen entstand bei mir aus Neugier, mit den für den Hobbybedarf zugänglichen [50] Platinen selber Schaltungen zu bauen, und aus der Frage heraus, warum man nicht einfach die ausgereifte Technik zur Herstellung von Platinen im Lithographie-Verfahren dazu nutzen kann, einfache „lab on the chip“-Anwendungen zu konstruieren. Durch die Verwendung von Kupfer statt Silicium ist es möglich mit ungefährlicheren Chemikalien zu arbeiten (bei Silicium wird mit Flusssäure geätzt). Zusätzlich sind viele Vereinfachungen möglich auf Grund der Größe der Strukturen im Sub-Millimeterbereich. Dazu zählen zum Beispiel die Verwendung von selbst gedruckten Lithographie-Masken statt Glasmasken, der Verzicht auf Reinraumbedingungen und eine mögliche Belichtung mit einer normalen Fotolampe. Der besondere Vorteil ist aber definitiv der Preis, der bei einer Platine (60x100 mm) einschließlich Material und Chemikalien bei nur etwa 10 Euro liegt, im Gegensatz zu einem vergleichbaren Silicium-Chip mit etwa 2500 bis 5000 Euro. Dadurch ist es möglich auch Prozesse, bei denen eine Miniaturisierung mit Hilfe der Siliciumtechnik zu teuer wäre, an Hand von Modellen in Platinentechnik durchzuführen. Dabei eignen sich die Platinen besonders für elektrochemische Anwendungen mit Elektroden, die elektrolytisch beschichtet werden können. Die Einschränkungen liegen aber in den mikrofluidischen Bauteilen, da nur kapillar-getriebene Systeme einsetzbar sind. Diese Vorteile machen sogar eine Anwendung in der Schule möglich, wo man das Konzept „lab on the chip“ Schülern der Oberstufe zugänglich machen könnte. Das Verfahren wäre beispielsweise bei analytischen Anwendungen (Stromspannungskurven) im Rahmen des Themas Elektrochemie (12. Jahrgang) [15] einsetzbar.

Der Autor:

Stephen Schulz aus Gelsenkirchen ist Bundessieger im Bereich Chemie des Wettbewerbs „Jugend forscht“ vom Juni dieses Jahres. Mitte Mai erhielt er bereits den mit 50 000 US-Dollar dotierten Young Scientist Award der Intel Foundation, zusammen mit etlichen weiteren Preisen. Stephen Schulz absolvierte gerade erfolgreich sein Abitur. Er will in Münster Chemie studieren.



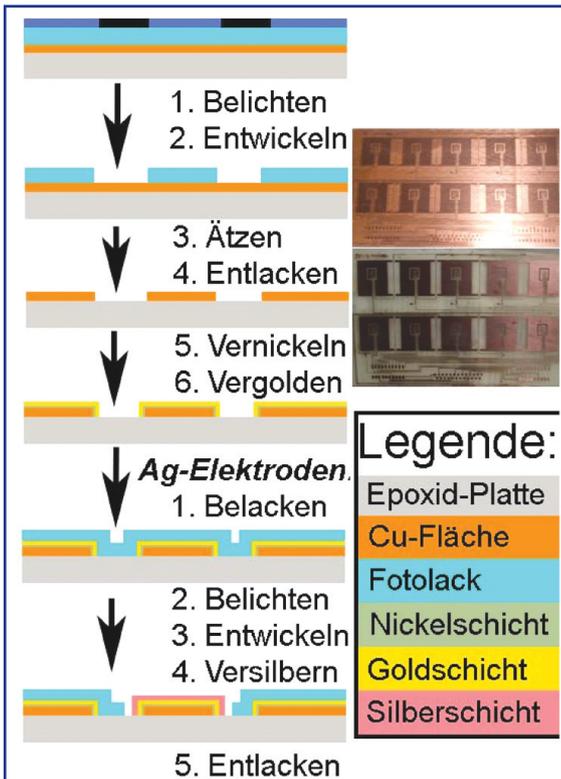


Abbildung 20: Lithographische „lab on the chip“-Herstellung.

Im Folgenden soll nun das Verfahren zu Herstellung elektronischer Platinen für die Herstellung von modifizierten „lab on the chip“-Anordnungen beschrieben werden. Anschließend erfolgen Angaben zur Herstellung eines Steuergerätes sowie Beschreibungen zu einer Reihe von Anwendungen, die die Funktion des Prinzips deutlich machen.

3.1.1 Basismaterial

Als Ausgangsmaterial [51] für die Platinenherstellung dienen entweder mit 35 μm beschichtete Epoxyd-Harzplatten, die dann mit einem Fotoresist-Lack beschichtet wurden oder fertig belackte Platinen, als fotopositives Basismaterial bezeichnet. Wie sich zeigte, war es für elektronische Anwendungen (Leiterbahnen nicht dünner als 0,5 mm) möglich, Platinen selber zu belacken. Für die „lab on the chip“-Herstellung war aber eine Linienbreite von 0,2 mm und darunter wünschenswert, was nur durch die Verwendung fertig belackter Platinen herzustellen war.

3.1.2 Lithographie-Verfahren

Das lithographische Strukturierungsverfahren (Abbildung 20) beruht darauf, dass die Kupferschicht mit einem lichtempfindlichen Lack geschützt ist. Dieser Lack bildet eine reversibel vernetzte Schicht auf dem Kupfer. Wird der Lack nun dem Licht ausgesetzt (im Fall von Positiv-Lacken), erfolgt die Spaltung zurück in Monomere des Lacks, die mit verdünnter Natronlauge (1,6 %) abgelöst werden können. Dort wo der Lack abgelöst worden ist, kann mit einem Ätzmittel das Kupfer entfernt werden. Der Vorgang der lithographischen Strukturierung läuft wie folgt ab:

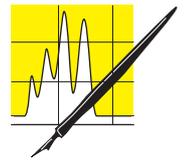
Belichten: Mit Hilfe eines Platinen-CADs [52] wird das gewünschte Layout (siehe ab Kapitel 3.3) gezeichnet und

mit einem Laserdrucker auf eine UV-durchlässige Spezialfolie [50] gedruckt. Dabei sind die Flächen, die beschichtetes Kupfer aufweisen sollen, schwarz gefärbt. Vor der eigentlichen Belichtung erfolgt dann das Auflegen der Folie auf die Lackschicht der Platine (bedruckte Seite direkt auf dem Lack, um Unterschneidung durch Halbschattenbildung zu vermeiden), die zusätzlich mit einer normalen Glasscheibe abgedeckt wird. Dieser Vorgang kann sogar bei gedämpftem Tageslicht erfolgen. Im Anschluss wird die Anordnung unter eine 20 cm entfernte Halogenlampe (1000 W, beispielsweise Baustellenstrahler) (Abbildung 20a) gelegt und 120 s bestrahlt. Diese Bedingungen liefern einen optimalen Kompromiss, um eine vollständige Belichtung ohne Überbelichtung zu erreichen.

Entwickeln: Hier erfolgt nun die Ablösung der belichteten Flächen, die sich etwas heller vom rotbraunen Lack abheben. Für „normale“ Platinen erfolgt dies in Natronlaugebädern [51]. Da die unbelichtete Lackschicht aber auch durch die Anwendung des Natronlaugebads angegriffen wird, musste auch dieses Verfahren modifiziert werden. Dazu wird mit der Apparatur in Abbildung 20b gearbeitet, wo die Temperierung der Natronlauge auf 25°C erfolgt. Die Natronlauge wird über eine Schlauchpumpe aus dem Kolben hoch gefördert und kann mit einem Schlauch gezielt auf die Platine gegeben werden. Die überflüssige Lauge läuft über den Trichter zurück. Damit kann man zum Beispiel während des Entwickelns (etwa 15 min) Stellen mit besonders feinen Bahnen kürzer mit Natronlauge behandeln und große Flächen dafür intensiver. Mit diesem Verfahren lässt sich die Auflösung von Kupferbahnen auf 0,1 mm verbessern, statt 0,5 mm im Badverfahren.

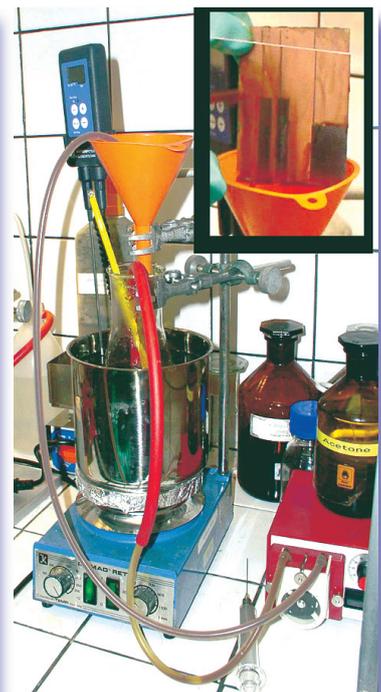
3.1.3 Ätz-Verfahren

In der Platinen-Ätztechnik sind drei verschiedene Substanzen als Ätzmittel geeignet: Salzsäure/Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat und Eisen(III)-chlorid.



AUFSÄTZE

Abbildung 20a (links): Belichtungs-Aufbau, Abbildung 20b (rechts): Das Ätzverfahren.





AUFsätze

Das erste System ist auf Grund der schlecht kontrollierbaren Abtragungsgeschwindigkeit und der Dämpfe eher ungeeignet. In der Herstellung von elektronischen Platinen hat sich wegen der saubereren Handhabung Ammoniumperoxodisulfat gegenüber Eisen(III)-chlorid durchgesetzt. Wie sich zeigte, ist aber Eisen(III)-chlorid auf Grund der höheren Geschwindigkeit des Ätzvorgangs für die Herstellung von „lab on the chip“-Platinen besser geeignet, weil der Fotoresist-Lack im Falle einer eventuellen geringen Überbelichtung und langer Zeit im Ätzbad durchdrungen werden kann, was zu Unterätzungen führt.

Die Reaktion im Ätzbad von Eisen(III)-chlorid ist folgende: $2 \text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. Das Kupfer wird oxidiert unter Reduktion des Eisen(III)-Ions zum Eisen(II)-Ion. Dabei wird eine Lösung mit 285 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf 500 mL dest. Wasser verwendet. Es wird wieder in der Apparatur (Abbildung 20b) gearbeitet, um eine Temperatur von 45°C einhalten zu können und das Ergebnis durch selektive Bearbeitung mit der Ätzlösung noch weiter verbessern zu können. Nur so ist es möglich (von industriellen Sprühätzanlagen abgesehen), in Bereiche von 0,1 mm Linienbreite/-abstand zu gelangen.

3.2 Entwicklung eines Steuergeräts

Neben den Messzellen ist auch eine besondere Peripherie notwendig um beispielsweise Reihenverfahren zu realisieren. Zusätzlich sollte ein Steuergerät neben der Zellauswahl auch die gesamte Bandbreite der elektroanalytischen Methoden abdecken.

3.2.1 Mögliche Schaltungen

Einfache Potenzialregelung: Es werden zwei Potenziostaten und ein Funktionsgenerator an das Steuergerät angeschlossen, die untereinander verschaltet werden sollen und auch an jeder Zelle das Arbeiten bei konstantem Potenzial ermöglichen. Durch den Funktionsgenerator sind alle erdenklichen Potenzialprofile möglich.

Galvanostatisches Arbeiten [53] (Abbildung 20f): Dazu werden die beiden Potenziostaten so geschaltet, dass der Strom konstant gehalten wird. Dies erfolgt über extern einstellbare Messwiderstände. Die Umschaltung von Potenziostat auf Galvanostat ist unabhängig von der Zellverschaltung.

Differenzpotenzialregelung (Abbildung 20g): Zu dieser

Schaltung (Abbildung 20g) [53] sind zwei Potenziostaten notwendig, weshalb dafür ein extra Ausgang notwendig ist. Diese Schaltung arbeitet auf der Grundlage einer Differenzbildung über ein virtuelles Erdpotenzial. Die Schaltung kommt in der Regelung der Potenziale an Phasengrenzen und zur Membranzcharakterisierung in Zellen, die in Kapitel 3.5 beschrieben werden, zur Anwendung.

Scheibe/Ring-Anwendungen (Abbildung 20h): Diese besondere Art der Schaltung (Abbildung 20h) [53] verwendet man, um die Kinetik elektrochemischer Reaktionen zu untersuchen, weil sich dort die Diffusion an der Elektrode mit einer zweiten, der Ringelektrode, untersuchen lässt.

Alle Schaltungen sollen aber nicht nur für „lab on the chip“-Zellen Verwendung finden, sondern auch für normale Messzellen; dafür gibt es ebenfalls einen Eingang.

3.2.2 Technische Umsetzung

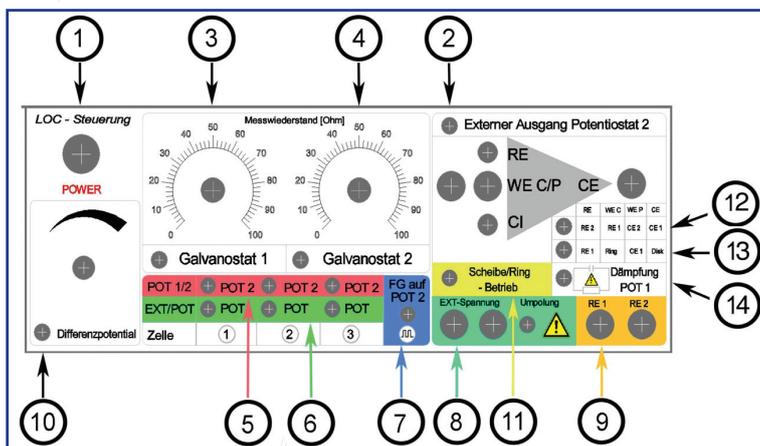
Die Verschaltung in der Steuereinheit erfolgt über Relais, um die Regelgenauigkeit der analogen Potenziostaten zu erhalten. Die Ansteuerung der Relais erfolgt über PC-gesteuerte Relaiskarten (Abbildung 20c).

Das hier beschriebene Steuergerät („LOC-Control“) wird mit Hilfe eines 25-poligen SUB-D Steckers mit den jeweiligen Anwendungen verbunden. Die Frontplatte ist mit einer bedruckten Folie beklebt und die Bauteile sind entsprechend [50] eingebaut. Im Folgenden sollen kurz die einzelnen Funktionselemente (Abbildung 21) erklärt werden. Da 16 Funktionen per Schnittstelle gesteuert werden, sind jeweils Kontroll-LEDs zur optischen Statusanzeige eingebaut worden:

1. Netzschalter
2. Umschalter zum Wechsel von Potenziostat 1 zu Potenziostat 2 auf die darunter liegenden Buchsen
- 3./4. Poti 0-100 Ω als Messwiderstand, wenn Potenziostat 1 oder 2 auf galvanostatischen Betrieb verschaltet werden
5. Zellschalter für die drei Zellen zwischen Potenziostat 1 oder 2
6. Umschaltung der Zellen auf e. externe Spannungsquelle
7. Umschaltung des Funktionsgenerators von Potenziostat 1 auf 2
8. Buchsen für externe Spannung
9. Referenzelektrodenanschlüsse zur Potentialmessung im galvanostatischen Betrieb
10. Differenzpotenzialschaltung mit 10-Gang-Poti zur Potentialeinstellung
11. Scheibe/Ring-Schaltung
12. Differenzpotenzialschaltung auf die Ausgangsbuchsen
13. Scheibe/Ring-Schaltung auf die Ausgangsbuchsen
14. Dämpfungsschaltung für Differenzpotenzialschaltung

Das System (Abbildung 20d) diente in Verbindung mit den beiden Potenziostaten, einem 2-Kanal-Digitaloszilloskop und dem Funktionsgenerator dazu, alle hier in der Arbeit aufgenommenen Messungen durchzuführen, sowohl die Messungen im „lab“ als auch Vergleichsmessungen in einer Standardzelle (siehe Abbildung 20e). Durch die Erstellung eines Ablaufplanes in einem einfachen Steuerprogramm für die Relaiskarten und der Vorgabe eines Potenzialprogramms im Funktionsgenerator konnten zum Beispiel in alle drei Zellen (Kapitel 3.3) hintereinander die Messtechniken CV,

Abbildung 21: „LOC-Control“-Frontplatte.



CA, NPV, RPV und SWV vollautomatisch angewandt werden. Dieses Beispiel zeigt, wie es mit einfachen Mitteln und relativ geringen Materialkosten möglich ist, ein Steuergerät zu bauen, das in Kombination mit zwei einfachen analogen Potenziostaten ein Profigerät ersetzen kann.

3.3 Herstellung einfacher Elektrodenanordnungen

3.3.1 3-Elektrodenanordnungen

Die in Abbildung 22 dargestellte Anordnung zeigt drei Messzellen. In der Mitte ist jeweils die Arbeitselektrode AE mit der dünnen Referenzelektrode und der umgebenden Gegenelektrode dargestellt (die Abbildung zeigt die Originalmaske). Um die Elektrodenanordnungen sind jeweils Freiflächen mit anschließender Zellbegrenzung zu finden. Um in dieser Zellart (nach der Metallbeschichtung der Kupferelektroden) auch mit flüchtigen und luftempfindlichen Stoffen arbeiten zu können, muss die Zelle mit einem Deckgläschen (für die Mikroskopie) abgedeckt werden. Da aber dann der Flüssigkeitsfilm über der Elektrodenanordnung zu dünn wird, muss ein Abstandshalter für das Deckgläschen geschaffen werden. Dazu bietet es sich an, die Randkupferflächen elektrolytisch mit Kupfer (aus Kupfersulfat, $c = 1 \text{ mol/L}$) zu beschichten, um damit eine Zelle mit etwas mehr Volumen zu schaffen. Das geschieht galvanostatisch mit 20 mA/cm^2 für 20 min und danach 20 min bei $0,5 \text{ mA/cm}^2$ und führt zu einer Kupferschicht von $8,1 \text{ mg}$ Kupfermasse mit einer hohen Festigkeit. Dadurch ist es möglich, einen

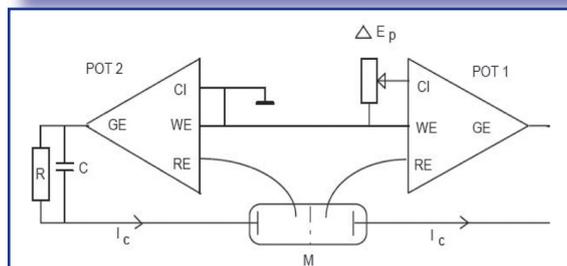
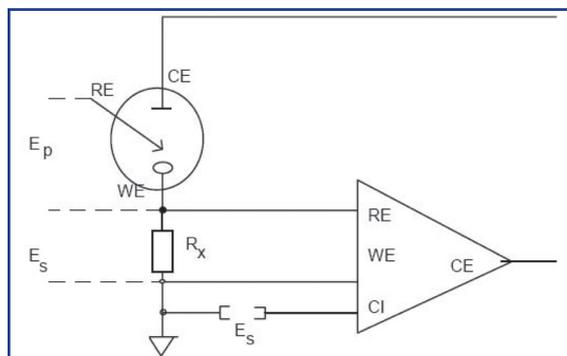
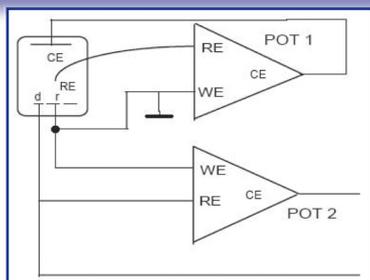


Abb. 20f (oben): Galvanostaten-schaltung; Abb. 20g (Mitte): Differenzpotenzialschaltung; Abb. 20h (unten): Scheibe/Ring-Steuerschaltung.



Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf die Zelle zu geben und dann in der entstandenen Zelle einzuschließen. Dabei wird ein Volumen von nur einigen μL eingeschlossen. Es konnte durch Kontrollmessungen [28] mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und Ferrocen in organischen Lösungsmitteln gezeigt werden, wie die Fläche der Arbeitselektrode und der Peakstrom zusammenhängen, was als Beweis gilt, dass die hergestellte Anordnung die gleichen Qualitäten für die Messergebnisse liefert, wie sie die klassischen Messzellen erlauben.

3.3.2 Screening-Anordnung

Hierbei handelt es sich um eine Zusammenstellung von 10 Messzellen (alle im Format der mittleren Anordnung wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben), die über zwei DIL-Schalter (Abbildung 23) verschaltet werden können. Diese Anordnung, die auf gleiche Weise getestet wurde wie in Kapitel 3.3.1 angegeben, eignet sich zum Beispiel, um ein Radikalfängerscreening mit der in der „Jufo-Arbeit 2004“ [1] entwickelten elektrochemischen Methode durchzuführen.

3.4 Metallbeschichtungen der Kupfer-Flächen

Da Kupfer leicht oxidierbar ist, ist es notwendig, die Kupferflächen mit Edelmetallen wie Platin oder Gold zu beschichten. Eine Ausnahme bilden die Arbeitselektroden für die Synthese kupferorganischer Verbindungen, in diesem Fall können auch die Haftbeschichtungen wegfallen. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Beschichtung der Referenzelektrode, die nach dem Edelmetallbeschichtungsverfahren mit Silber beschichtet wird. Dadurch lassen sich zwar nur Pseudoreferenzelektroden erzeugen [25], die aber eine hinreichende Potenzialstabilität über die Messzeiträume aufweisen.

3.4.1 Gold/Platin-Beschichtung

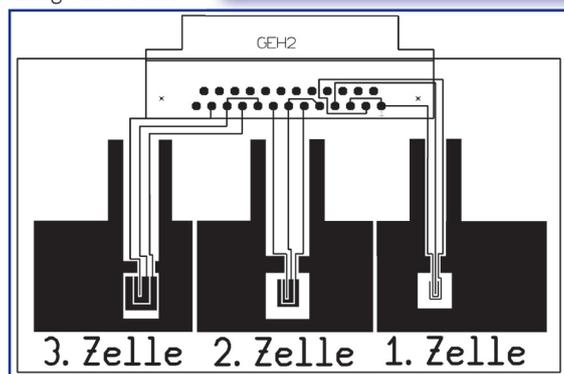
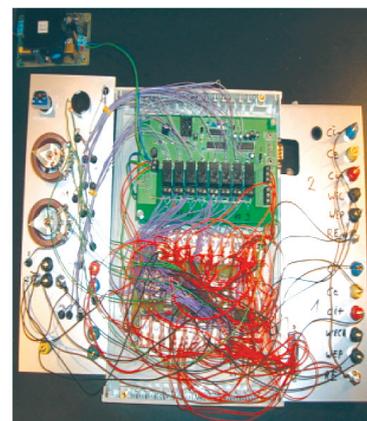
Der Versuch, Gold aus Tetrachlorgoldsäure (Gesamtreaktion: $\text{AuCl}_4\text{H} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{Cl}^- + \text{HCl}$) direkt auf Kupfer abzuscheiden, hatte nur die Bildung einer schwarzen Oxidschicht zur Folge, die auf den enormen Potenzialunterschied zwischen Kupfer und Gold zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist besonders bei niedrigen pH-Werten so stark, dass keine Goldschicht erzeugbar ist. Erst die Verwendung von Nickel als Haftschicht, etwa $1 \mu\text{m}$ dick, ermöglicht die Vergoldung. Zur Vernickelung wird eine Lösung von 50 mg Nickel(II)bromid in $1,5 \text{ mL}$ Wasser verwendet. Die Lösung wird auf die zu ver-



AUFsätze

Abbildung 20c (oben): Verkabelung der LOC-Control.

Abbildung 22 (unten): 3-Elektrodenanordnung.



goldenden Flächen getropft und die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode als Arbeitselektrode an die LOC-Control angeschlossen. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, der mit einer selbstgebauten Vorrichtung vorsichtig an die Platine (Abbildung 20j) geführt wird. Es wird dann mit einem Strom von 200 mA galvanostatisch gearbeitet bis eine Schicht Nickel entstanden ist (Berechnung der Schichtdicke erfolgt zeitgleich während der Beschichtung mit einem speziellen Excel-Tool und einem Multimeter mit Schnittstelle am PC). Vor der Beschichtung werden die Elektroden mit Aceton entfettet und mit einem Schleifblock poliert. Die Gold- oder Platinbeschichtung ($\text{PtCl}_4 + 4 e^- \rightarrow \text{Pt} + 4 \text{Cl}^-$) erfolgt analog bis zu einer Schichtdicke von etwa $5 \mu\text{m}$, wobei die Elektrolytlösung vorher auf einen pH-Wert von 6 eingestellt wird. So erhält man sehr dichte Edelmetallschichten.

3.4.2 Lithographische Erzeugung der Referenzelektroden

Der Silberbeschichtung geht wieder ein lithographischer Schritt voraus, um die Flächen der Gegen- und Arbeitselektrode nicht zu beschichten. Dazu muss die Platine nun belackt werden, was durch Besprühen bei gedämpftem Licht mit Fotopositivlack geschieht, mit anschließender 30 minütiger Trocknung bei 70°C . Wegen der kleinen Fläche, die belackt werden muss, ist eine hinreichende Gleichmäßigkeit zu erzeugen. Dann erfolgt die Belichtung mit einer Maske, bei der nur der Platz für die Referenzelektrode nicht schwarz ist und der normale Entwicklungsschritt folgt. Dann erhält man eine Platine mit freier Referenzelektrode. Nun wird ein Tropfen Silbernitratlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) aufgetragen und $2,5 \mu\text{m}$ Silber werden auf dem Kupfer bei konstanter Stromstärke mit 20 mA abgeschieden. Im Anschluss erfolgt das Abwaschen mit Ethanol. Die so behandelten Platinen erlauben nun analoge Ergebnisse wie sie die Makromesszellen erzeugen.

Abbildung 23: Screening-Anordnung (10-fach).

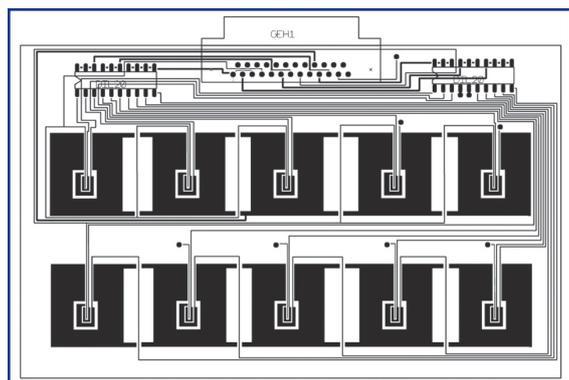
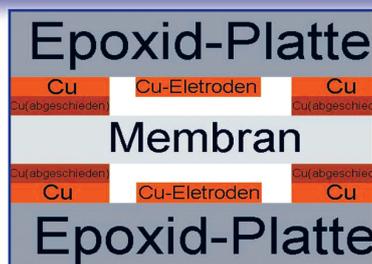


Abbildung 24: Schnittzeichnung zur Membranzelle.



3.5 Herstellung einer Membranmesszelle

Die Membranzelle soll dazu dienen, Untersuchungen an Membranen mit Transportprozessen zu ermöglichen. Dies ist vor allem für Konzepte von Bedeutung, die Elektroden mit leitfähigen Polymeren modifizieren. Die Anordnung, welche in Abbildung 20b in der Produktion gezeigt wird, ist in der Mitte durchtrennt und beide Platten

sind jeweils mit Kabeln verbunden. Werden nun die Randkupferflächen um einige $10 \mu\text{m}$ mit Kupfer aufgebaut, ergibt sich zwischen den beiden Platten ein Hohlraum. Wird nun eine Membran (Abbildung 24) eingelegt, ergeben sich zwei Zellen, die durch eine Membran getrennt sind. Die Anordnung wird über die entsprechenden Kontakte am SUB-D angeschlossen.

3.6 Herstellung einer Messzelle für die Synthese von Kupfer(I)-organyle

Wie schon in Kapitel 3 beschrieben ist es von Bedeutung, welche Lage Anode und Kathode zueinander einnehmen, wenn man an Anode und Kathode relativ instabile Spezies erzeugen will, die zusammen zum Produkt reagieren sollen. Deshalb wurde die Anordnung, die in Abbildung 25 dargestellt ist, entwickelt. Diese besteht aus einer Interdigitalstruktur, so dass ein möglichst großer Teil der Anode zur Kathode mit nur $0,2 \text{ mm}$ Abstand benachbart ist. Nur durch diese Struktur ist es möglich die Kupfer(I)-Verbindungen elektrochemisch in präparativ bedeutenden Ausbeuten zu erzeugen. Die Anordnung ist so konstruiert, dass eine GL18-Schraubkappe in die Apparatur eingesetzt werden kann, worin auch die Elektrosynthesen zur Metallorganik mit Magnesium und Lithium erfolgen können und ein Arbeiten im geschlossenen System möglich ist.

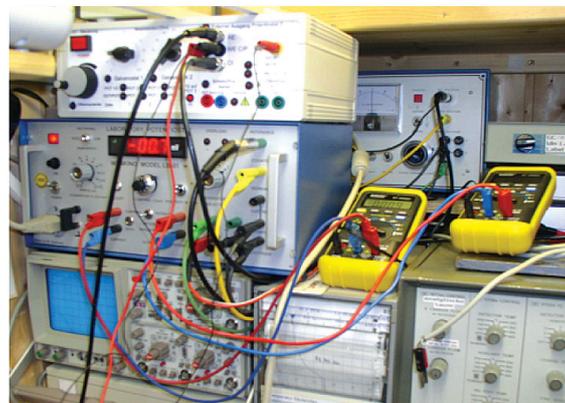


Abbildung 20d (oben): Komplette Steueranlage.



Abbildung 20e: Makro-Messzelle.

CLB – Memory

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

Juli 2005

Weniger polychlorierte, mehr polybromierte Kohlenwasserstoffe gefunden BfR empfiehlt nur Muttermilch für Neugeborene

Muttermilch ist die beste, praktischste und preiswerteste Nahrung für Neugeborene, sagt das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR). Neben der Gesundheit des Säuglings fördere Stillen auch die Gesundheit der Mutter. Ebenso wichtig wie die physische Komponente sei die psychische: Stillen steigert das Wohlbefinden von Mutter und Kind.

Die Nationale Stillkommission am BfR setzt sich dafür ein, dass Mütter ihre Kinder möglichst sechs Monate lang ausschließlich stillen. Muttermilch ist zudem ein idealer Bioindikator. „Chemie“-freie Muttermilch kann und wird es nicht geben, weil alle Produkte, die Luft, der Boden und die Nahrung Chemikalien enthalten. Die Bioindikatorfunktion der Muttermilch bietet aber die einmalige Gelegenheit, an ihr die jeweils aktuelle Belastungssituation zu prüfen und dort einzugreifen, wo es zum Schutz der Gesundheit erforderlich ist. Schon Mitte der achtziger Jahre haben systematische Untersuchungen von Muttermilch begonnen. Besorgte Mütter, die mit Chemikalien in besonderem Maß in Berührung kommen, können sich bei den Untersuchungsämtern der Länder nach den Konditionen für eine Teilnahme an dem Untersuchungsprogramm erkundigen.

Weniger PCB – mehr PBDE

Die Muttermilchanalysen zeigen, dass die Trends für viele Chemi-

kalien seit mehr als 15 Jahren rückläufig sind. So hat zum Beispiel die Belastung mit Dioxinen und Polychlorierten Biphenylen (PCBs) deutlich abgenommen. Mit der Entwicklung empfindlicherer Analysenmethoden und dem breiten Einsatz neuer Chemikalien hat sich das Spektrum der Stoffe, die in Muttermilch nachweisbar sind, geändert. Ein Beispiel dafür sind bromierte Flammschutzmittel. In Fernsehern und Computern werden vor allem die polybromierten Diphenylether (PBDE) verwendet: Stabile, fettlösliche Verbindungen, die schwer abbaubar sind und sich in der Umwelt anreichern.

2002 hat das BfR gemeinsam mit dem Umweltbundesamt eine Studie zum Vorkommen bromierter Flammschutzmittel in Muttermilch begonnen. Finanziert hat sie das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, durchgeführt wurde sie im Rahmen des Aktionsprogramms Umwelt und Gesundheit. Die Ergebnisse zeigen, dass Flammschutzmittel tatsächlich im Blut der Mutter und in der Muttermilch vorkommen. Erwachsene nehmen sie hauptsächlich über tierische Lebensmittel auf. Die Mengen, die ein Säugling über die Muttermilch erhält, liegen um das Zehntausendfache unter den Dosierungen, die im Tierversuch noch keine gesundheitsschädigenden Wirkungen ausgelöst haben und stellen damit nach dem heutigen wissenschaftlichen Kenntnisstand

kein gesundheitliches Risiko dar. Trotzdem sollten die Gehalte an Flammschutzmitteln, wo immer möglich, gesenkt werden.

Der Abschlussbericht „Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE)“ ist auf den Internetseiten zum „Aktionsprogramm Umwelt und Gesundheit“ unter www.apug.de, Stichwort „Aktuelles“ im pdf-Format abrufbar.

Geschichte der PBDE

Seit den 1970er Jahren finden PBDE als Flammschutzmittel in Kunststoffen im Elektronikbereich, in synthetischen Wohnraumtextilien und Polstermaterialien Anwendung. Mittlerweile sind sie auch in der Umwelt weit verbreitet. PBDE umfassen mehr als 200 Einzelverbindungen und werden in drei technischen Gemischen eingesetzt. Zwei dieser PBDE-Gemische, das Penta- und das Octa-BDE wurden wegen der Gefährdung der Umwelt und zum vorbeugenden Schutz des gestillten Säuglings im August 2004 europaweit verboten.

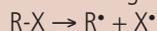
Flammschutzmittel-Wirkung

Flammschutzmittel sollen Holzwerkstoffe, Kunststoffe und Textilien flammfest machen. Sie erreichen dies, indem sie die Entflammung der zu schützenden Stoffe verhindern, die Entzündung behindern und die Verbrennung erschweren.

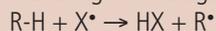
Wie wirken organische halogenierte Verbindungen bei Brand?

Bei höherer Temperatur setzen diese Verbindungen Halogenwasserstoff oder Halogen frei. Sie unterbrechen die Radikalkettenreaktion des Verbrennungsprozesses in der Gasphase und sie verdünnen den Sauerstoff im Gasraum über dem brennenden Kunststoff:

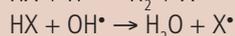
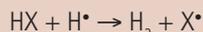
- Freisetzung von Halogenradikalen ($X^{\bullet} = Cl^{\bullet}, Br^{\bullet}$) aus dem Flammschutzmittel (R-X)



- Bildung von Halogenwasserstoffen (HX)



- Neutralisation energiereicher Radikale



- Unter den Flammschutzmitteln, die vorwiegend flammenerstickende Gase abgeben, hat sich – ebenso wie in Feuerlöschmitteln – Ammoniumphosphat bewährt.

- Sperrschichtbildende Flammschutzmittel bilden beispielsweise auf einer Holzoberfläche in der Hitze eine nur schwer entflammbare dünne Sperrschicht aus, die dem Luftsauerstoff den Zutritt zum Holzuntergrund verwehrt; das Holz kann so eine wärmedämmende Holzkohleschicht aufbauen. Früher benutzte man Wasserglas oder Borate; heute wird die Absperrfunktion von Ammoniumpolyphosphaten genutzt. Als dämmschichtbildende Lacke, die auch Stahlkonstruktionen und Kunststoffe schützen, dienen entweder Spezialkunsthar-

ze, die sich in der Hitze aufblähen oder Kombinationen aus nichtblähenden Bindemitteln und schaumbildenden Füllstoffen.

- Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen unterhalten eine einmal gestartete Verbrennung von selbst, während Polycarbonate und insbesondere Polymere mit höherem Halogen-Gehalt wie PVC oder PTFE selbstverlöschend sind. Zur Erzielung flammwidrigen Verhaltens fügt man brennbaren Polymeren bereits bei der Herstellung Flammschutzmittel zu:

- Anorganische Verbindungen, wie Aluminiumoxidhydrate, Zinkborate, Ammoniumphosphate sowie Antimonoxid,

- halogenierte organische Verbindungen, wie z.B. Chlorparaffine,

Hexabrombenzol und bromierte Diphenylether,

- organische Phosphor-Verbindungen, oft mit Weichmacher-Wirkung und

- halogenierte organische Phosphor-Verbindungen.

Nicht alle Halogenverbindungen eignen sich als Flammschutzmittel gleich gut. Ein wichtiges Kriterium ist die Abspaltbarkeit des Halogens. Diese nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: $F < Cl < Br < I$.

Die Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist so fest, dass sich Fluor sogar bei den Temperaturen brennenden Kunststoffs nur in sehr begrenztem Maße abspaltet. Die Kohlenstoff-Iod-Bindung ist dagegen derart locker, dass bereits bei mäßigem Erwärmen Zersetzung eintritt. Für die Brandschutzausrüstung nutzt man hauptsächlich Brom- und Chlorverbindungen. Die wirksameren Flammschutzmittel sind die Bromverbindungen. Brom wird bei niedrigeren Temperaturen abgespalten als Chlor und kann so schon in einer frühen Brandphase in den Verlauf der Verbrennung eingreifen. Die höheren Zersetzungstemperaturen der Chlorverbindungen ermöglichen andererseits höhere Verarbeitungstemperaturen. Weitere Vorteile der Chlorverbindungen sind eine bessere Lichtbeständigkeit und ein oft günstigeres Preis-Leistungs-Verhältnis.

„Junge Wissenschaft“ unter neuen Fittichen

Neu in der youngkombi GmbH, Hamburg, gibt es jetzt die Zeitschrift „Junge Wissenschaft“; die Redaktion befindet sich in Hannover (siehe www.junge-wissenschaft.de). Die Zeitschrift selbst ist bereits im 20. Jahrgang, wechselte jedoch zweimal den Verleger. Gründungsherausgeber ist Prof. Dr. Paul Dobrinski. Die Zeitschrift erscheint viermal im Jahr (Umfang: 68 Seiten). Der Jahresbezugspreis beträgt im Abonnement 30 Euro; Schüler, Studenten und Refrendare zahlen 18 Euro. Das Einzelheft kostet 9,50 Euro (alle Preise zuzüglich Versandkosten).

„Junge Wissenschaft“ unterscheidet sich von allen anderen Wissenschaftsmagazinen dadurch, dass die Hauptbeiträge ausschließlich – nicht wie bei der CLB nur gelegentlich – von jungen Forschern und Forscherinnen bis zum Alter von 23 Jahren stammen.



PTB erhält neue Prototypwaage

Zählen statt Wiegen

Nach über 17-jährigem Einsatz wird die bisher als Prototypwaage genutzte Komparatorwaage der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig durch einen hochauflösenden 1-kg-Vakuum-Massekomparator abgelöst. Er ermöglicht noch genauere Massebestimmungen. Erstmals ist die PTB damit in der Lage, die Masse von 1-kg-Siliciumkugeln auch im Vakuum zu ermitteln, was im Rahmen des Avogadro-Projekts zur Neudefinition der SI-Basiseinheit Kilogramm von Bedeutung ist.

Für die Weitergabe der Einheit der Masse und den Aufbau der Masseskala sind Prototypwaagen von besonderer Bedeutung. Auf ihnen werden 1-kg-Masse-Hauptnormale aus Edeltahl an das nationale Kilogrammprototyp aus Platin-Iridium angeschlossen. Zusätzlich wird diese Waage für Kalibrierungen für Staatsinstitute, Kalibrierlaboratorien und die Industrie eingesetzt. Die neue Prototypwaage bietet unter anderem die Möglichkeit zur Massebestimmung von Messobjekten mit – im Vergleich zu herkömmlichen 1-kg-Massenormalen – deutlich größeren Abmessungen. Letzteres ist Voraussetzung für den Einsatz des neuen Systems im Rahmen des Avogadro-Projekts zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten und zur Neudefinition des Kilogramms.

Das Ur-Kilogramm

Im Internationalen Einheitensystem (Système Internationale des Unités SI) ist das Kilogramm die einzig verbliebene Einheit, die seit 1889 durch eine Maßverkörperung dargestellt wird. Das Ur-Kilogramm besteht aus einer Platin-Iridium-Legierung und wird durch eine dreifache Glasglocke geschützt im Internationalen Büro der Meterkonvention (BIPM) in Sèvres bei Paris aufbewahrt.

Derzeit wird weltweit daran gearbeitet, das Kilogramm so neu zu definieren, dass es von einer Fundamentalkonstante abgeleitet werden kann. Dieses Vorhaben bekam eine besondere Dringlichkeit, da festgestellt wurde, dass die rund 40 Kopien gegenüber dem Ur-Kilogramm zwischenzeitlich aus bisher ungeklärten Gründen im Mittel um etwa 50 Mikrogramm schwerer geworden sind. Obwohl sich nicht eindeutig feststellen lässt, welche der Massenstücke sich verändern, legen die Messungen den Verdacht nahe, dass das Ur-Kilogramm nicht stabil ist. Um dies zu überprüfen, sind unabhängige Methoden notwendig, die eine Rückführung der Masseneinheit auf eine unveränderliche Größe, z. B. die Planck-Konstante h oder die Masse eines Atoms oder eines Elementarteilchens, mit einer erforderlichen relativen Messunsicherheit von besser als 10^{-8} erlauben.

So will man die Gewichtskraft eines Gewichtstücks durch eine Watt-Waage ermitteln: Man vergleicht mechanische mit elektrischer Leistung. Hierbei wird zunächst der Strom in einer Spule, mit der in einem Magnetfeld eine magnetische Kraft erzeugt wird und anschließend die durch Bewegung der Spule in diesem Magnetfeld induzierte Spannung gemessen (Strom \times Spannung = elektrische Leistung mit der Einheit Watt).

Eine andere Möglichkeit ist das Ermitteln der Masse eines Atoms mit Hilfe eines Ionenstrahls und Aufsammeln der Ionen zu einer wägbaren Masse. Durch Messung des elektrischen Stroms des Ionenstrahls und der Zeit lässt sich dann die Masse eines Atoms in der Einheit Kilogramm berechnen.

Diese Verfahren sind ebenso wie das im folgenden beschriebene noch in der Entwicklung und es steht noch nicht fest, welches von ihnen das Urkilogramm ablösen wird.

Das Avogadro-Projekt

Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Es ist eigentlich nichts weiter als die Umschreibung einer sehr großen Zahl: Es gibt die Anzahl der Teilchen in der Masse eines Stoffes an, die seiner Atommasse in g entspricht – also bei Kohlenstoff (Atommasse 12 u) die Anzahl der Teilchen in 12 g. Dies sind immer gleich viele Teilchen – rund $6,022 \cdot 10^{23}$. Dieser Zahlenwert heißt Avogadro-Konstante (N_A).

Beim Avogadro-Projekt der PTB zählt man die Teilchen in einem Silicium-Einkristall. Man will einen so reinen Kristall herstellen beziehungsweise so gute Zählmethoden entwickeln, dass es genügt, von einer kleinen Teilmenge hochzurechnen. Dabei müssen noch einige Probleme ausgeschaltet werden, z. B. dass an bestimmten Stellen eines solchen Kristalls fremde oder gar keine Atome sitzen. Dann hätte man eine sehr genaue Methode entwickelt, um das Mol darzustellen, und eine neue Methode zur Realisierung der SI-Basiseinheit Kilogramm auf der Grundlage der Fundamentalkonstanten N_A . Bisher werden beide Einheiten durch Vergleiche realisiert: Ein unbekanntes Massestück vergleicht man mit einem Kilogramm-Prototyp, und um die molare Masse eines Stoffes zu ermitteln, vergleicht man ihn mit der molaren Masse von Kohlenstoff (^{12}C), die man mit Massenspektrometern sehr genau feststellen kann.



Seit 1889 gilt das U-Kilogramm als Vergleichswert. Seine Masse ist per Definitionem 1 kg. Es wird im Internationalen Büros der Maße und Gewichte „Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)“ in Sèvres bei Paris aufbewahrt (Foto: BIPM).

GDCh liefert Statistik der Chemiestudiengänge 2004

Wirtschaftschemie und Biochemie legen zu

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) hat für 2004 wieder statistische Daten zu den Chemiestudiengängen von den Hochschulen erbeten. Es zeigt sich, dass sich 16 Prozent der Studienanfänger im Fach Chemie und 42 Prozent der Studienanfänger im Fach Biochemie in einem Bachelor-Studiengang eingeschrieben hatten; Bachelor- und Masterabschlüsse fielen dagegen zahlenmäßig gegenüber Diplom und Promotion noch nicht ins Gewicht. Die Zahl der von der Industrie eingestellten Absolventen nahm weiter ab.

An deutschen Universitäten begannen im Vorjahr 5006 Studenten ihr Diplom-Chemie-Studium; dazu kamen 957 in einem Bachelor-Studiengang. Der Anteil weiblicher Studienanfänger lag bei 46 Prozent. Der Anteil ausländischer Studierender lag im Diplom-Studiengang bei 15, im Bachelor-Studiengang bei elf und

im Master-Studiengang bei 64 Prozent. 2004 bestanden 1669 Studierende das Vordiplom in Chemie und 46 in Wirtschaftschemie (Vorjahr 1506+28). 78 Studierende beendeten ihr Bachelor- und 52 das Master-Studium. Die Zahl der Diplomprüfungen stieg von 969 deutlich auf 1128. Die Anzahl der Promotionen sank von 1394 auf 1303. Über 20 Prozent der promovierten Absolventen kam aus dem Ausland. Der Anteil der Studentinnen betrug beim Vordiplom 42, beim Diplom 35 und bei der Promotion 27 Prozent.

Die durchschnittliche Studiendauer bis zum Diplom einschließlich der Diplomarbeit betrug 11,9, bis zur Promotion 20,4 Semester. Der größte Teil der Diplom-Chemiker (90 Prozent) schloss unmittelbar an den Diplom-Abschluss die Doktorarbeit an. Von den promovierten Absolventen wurden 29 Prozent in der Chemischen Industrie eingestellt. Im Vorjahr hatte dieser Wert bei 32 Prozent

gelegen. Zehn Prozent fanden eine Anstellung in der übrigen Wirtschaft und 19 Prozent der Chemiker gingen nach der Promotion zunächst ins Ausland, in den meisten Fällen zu einem Postdoc-Aufenthalt. Ebenfalls 19 Prozent betrug der Anteil derjenigen, die eine zunächst befristete Stelle im Inland annahmen und sechs Prozent der Absolventen blieben nach der Promotion im Forschungsbereich an einer Hochschule oder einem Forschungsinstitut. Vier Prozent kamen im öffentlichen Dienst unter, jeweils ein Prozent nahm ein Zweitstudium auf oder wurde freiberuflich tätig. Fast alle Bachelor-Absolventen, deren Verbleib bekannt war, nahmen ein Master-Studium auf und fast alle Master-Absolventen begannen eine Promotion.

Im Studiengang **Biochemie** stieg die Anfängerzahl auf 859, davon begannen 358 in Bachelor-Studiengängen. Der Frauenanteil war mit 60 Prozent bei den Anfängern und mit 53 Prozent an der Gesamtzahl der Studierenden deutlich höher als im Chemiestudiengang. Im vergangenen Jahr legten 493 Studierende das Vordiplom ab, 408 bestanden das Diplom und 163 wurden in Biochemie promoviert. Im Mittel benötigten die Studierenden bis zum Diplom 10,4 und bis zur Promotion 19,1 Semester.

Im Studiengang **Lebensmittelchemie** begannen 532 Personen ihr Studium. Der Frauenanteil lag bei 75 Prozent. Die Gesamtzahl der Studierenden betrug 1873, dazu kamen 186 Doktoranden. Im vergangenen Jahr bestanden 233 Studierende die Vorprüfung, 244 Studierende absolvierten das erste Staatsexamen oder die Diplomprüfung und 139 das 2. Staatsexamen. Im vergangenen Jahr wurden 47 Promotionen abgelegt. Die Dauer für Studium und Doktorarbeit betrug durchschnittlich 16,8 Semester.

Konsequente Ersthilfe mit viel Wasser

Der richtige Augenschutz bietet optimale Sicherheit gegen Gefährdungen. Was aber tun, wenn trotzdem etwas ins Auge geht? Dann gilt es sofort und reichlich zu spülen! In jedem Fall ist schnelle erste Hilfe erforderlich. Durch Spülen mit reichlich Wasser bei

gespreiztem Augenlid lassen sich ätzende Flüssigkeiten, Lösemittel und nicht festsitzende Fremdkörper entfernen. Richtwert für das Spülen sind **mindestens zehn Minuten**. Die Hilfe einer zweiten Person ist sinnvoll. Zum Spülen bestens geeignet sind – für jedes Labor vorgeschrieben – mit Trinkwasser betriebene Augenduschen. Sie sind mindestens einmal monatlich auf Funktionsfähigkeit zu prüfen.

Umfangreiche Informationen zum Einsatz von Augennotduschen, Miniduschen und bewegliche Augenduschen in Laboratorien gibt es als Stellungnahme des Fachausschusses Chemie auf der Homepage der BG Chemie (www.bgchemie.de → Prävention → Laboratorien → Arbeitshilfen).

Unmittelbar nach der Erstversorgung ist der Besuch beim Augenarzt erforderlich. Er entscheidet gegebenenfalls über weitere medizinische Maßnahmen.

Gk

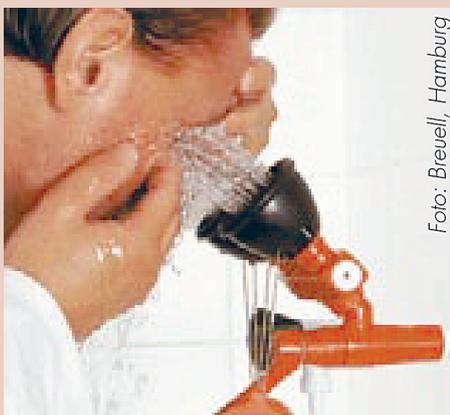


Foto: Breuell, Hamburg

Mindestens 10 Minuten spülen

Auch bei den angehenden **Chemie-Lehrern** sind die Anfängerzahlen im Vergleich zum Vorjahr angestiegen und betragen für das Lehramt an Haupt- und Realschulen (Sekundarstufe I) 772 und für das Lehramt an Gymnasien (Sekundarstufe II) 1556. 200 Anfänger schrieben sich für das Lehramt für Berufsschulen ein. Insgesamt waren im Jahr 2004 2046 Studierende und sechs Doktoranden für das Lehramt der Sekundarstufe I eingeschrieben. 5633 Studierende und 63 Doktoranden wurden für das Lehramt der Sekundarstu-

fe II und 346 Studierende für das Lehramt an Berufsschulen registriert.

Wie in den anderen Studiengängen stiegen auch an den **Fachhochschulen** und den DI-Studiengängen der Gesamthochschulen die Anfängerzahlen. So begannen 1409 Personen ein Diplom-Studium, 174 entschieden sich für einen Bachelor-Studiengang an einer Fachhochschule. Die Gesamtzahl der Studierenden betrug im vergangenen Jahr 5265 Personen, wovon 369 in Bachelor und 86 in Master-Stu-

diengängen studierten. Unter allen FH-Chemie-Studierenden sind Frauen mit 41 Prozent vertreten. Ausländische Studierende stellen 11 Prozent in „traditionellen“ Studiengängen, 21 Prozent in Bachelor- und 75 Prozent in Master-Studiengängen. Die Studiendauern bis zur Diplomprüfung lagen mit 10,5 Semestern im Mittel etwas höher als im Vorjahr.

Die Statistik der Chemiestudiengänge ist auf den Internet-Seiten der GDCh (www.gdch.de), Bereich „Karriereservice und Stellenmarkt“, als pdf-File hinterlegt.

Studie zum Umgang von Schülern und Studenten mit Technik

Junge Experten ohne tieferes Interesse

Ob Handy, Internet, Kühlschrank, PKW oder Mikrowelle – unser ganzes Leben wird von Technik bestimmt. Sie ist alltäglich und allgegenwärtig, prägt sowohl unser Berufsleben als auch unsere Freizeit und ist aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. So nützlich und hilfreich Technik sein mag, ihre stetige Weiterentwicklung stellt uns als Anwender vor immer komplexere Probleme, die teils als täglicher Kampf Mensch gegen Technik wahrgenommen werden.

„Wie gehen die verschiedenen Generationen und Geschlechter mit Technik um, wie nehmen sie diese wahr?“, lautet die Fragestellung der Studie von Prof. Dr. phil. Eva-Maria Jakobs und Dr. phil. Kirsten Schindler vom Lehr- und Forschungsgebiet Textlinguistik der RWTH Aachen. Schüler und Schülerinnen sowie Studierende mit einem ingenieurwissenschaftlichen Studienfach haben Auskunft über ihrer Einstellung gegenüber Technik gegeben. Besonders bedenklich erscheint den Wissenschaftlerinnen nach der Auswertung, dass Jugendliche sich zwar für Experten im Umgang mit der Technik

halten, jedoch lediglich geringes Interesse zeigen, sich intensiv mit der Komplexität der Materie zu befassen. Das Mobiltelefon beispielsweise stellt ihrer Meinung nach den größten, ihr Leben prägenden Fortschritt der letzten 20 Jahre dar; sie nutzen aber nur seine Grundfunktionen. Komplexere Features werden meist ignoriert. Probleme werden an Fachpersonal weitergegeben, oder es wird direkt ein neues Gerät angeschafft.

Die Befragten sehen sich beim täglichen Umgang mit Technik im Vorteil gegenüber der älteren Generation. Diese sei nämlich nicht von Geburt an mit Technik konfrontiert worden. Diese mangelnden Erfahrungen führten zu Barrieren und Problemen im Umgang mit Technik. Trotz ihres Ausgangsvorteils sind die Jugendlichen aber kaum daran interessiert, einen Ingenieurstudiengang zu beginnen. Das Berufsbild „Ingenieur“ bleibt in der Vorstellung der Befragten bestenfalls vage.

Ingenieurnachwuchs

Die Einstellung der befragten Studierenden unterscheidet sich insofern von der der Schülerinnen und Schüler, dass die angehenden

Ingenieure sich bereits bewusst für einen technischen Studiengang entschieden haben. Ihre Kindheit haben sie meist als konstante Techniksozialisation wahrgenommen. Zugangsbarrieren zur Technik wie Alter und Geschlecht werden kaum Bedeutung zugemessen.

Um einem absehbaren Nachwuchsmangel an Ingenieuren vorzubeugen, schlagen Jakobs und Schindler mehrere Maßnahmen vor. So sollte unter anderem die Möglichkeit für Jugendliche geschaffen werden, sich möglichst frühzeitig über technische Studienfächer und Berufe zu informieren. Berufsbedingungen sollten auf Familienverträglichkeit überprüft und entsprechende Kinderbetreuungsangebote gemacht werden. Außerdem, so Jakobs und Schindler, müsse das Wissen über die Technik verstärkt Thema in Schulen, Hochschulen und Medien werden.

Lösungen zu Seite M48 (CLB 06/2005):

1 A; 2 C; 3 B; 4 A; 5 A; 6 B; 7 A, E; 8 C, D; 9 A, B.

(Alle Lösungen zu Seite M56 finden Sie in CLB 08/2005 sowie auf www.clb.de)

Änderungen und Neuaufnahmen von MAK- und BAT-Werten

Wissenschaftliche Kommentare erwünscht

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) hat die MAK- und BAT-Werte-Liste 2005 vorgelegt. Insgesamt ergaben sich gegenüber dem Vorjahresstand 70 Änderungen und Neuaufnahmen. Darüber hinaus gibt es eine Änderung im Verfahren: Die Kommission stellt ihre Vorschläge bis 31. Dezember 2005 zur Diskussion. Bis dahin können dem Kommissionssekretariat neue Daten oder wissenschaftliche Kommentare vorgelegt werden.

Besonders hervorzuheben sind in diesem Jahr zwei Metalle, die als krebserzeugende Arbeitsstoffe im Tierversuch bewertet wurden:

Antimon und *Vanadium* und deren anorganische Verbindungen. Auch *Furan* und *Tetrafluorethen* haben sich als krebserzeugend im Tierversuch erwiesen. *Glycerintrinitrat* wurde als krebserdächtiger Arbeitsstoff eingeordnet, und bis zur Klärung des Wirkmechanismus entfällt der bisherige MAK-Wert. Auch *Aminofen*, *1,2-Dichlor-4-nitrobenzol*, *Ethidiumbromid* und *4-Chlorphenylisocyanat* wurden dieser Verdachtskategorie zugeordnet. Bei den krebserzeugenden Arbeitsstoffen gibt es insgesamt 21 Überprüfungen beziehungsweise Neuerungen.

Im Zuge der Überprüfung der krebserdächtigen Arbeitsstoffe der Kategorie 3 bezüglich einer Eingruppierung in die neuen Kategorien 4 und 5 wurden *Glutar-*

dialdehyd und *Wasserstoffperoxid* in die Kategorie 4 umgestuft. Auch die *Perfluorooctansäure* und ihre anorganischen Salze wurden in diese Kategorie eingruppiert. Für die Kategorie 5, das heißt kanzerogen mit nicht nennenswert erhöhtem Risiko bei gegebenem MAK-Wert, konnten auch in diesem Jahr keine geeigneten Arbeitsstoffe gefunden werden.

Vanadium und seine anorganischen Verbindungen werden aufgrund der mutagenen Wirkung auf die Keimzellen in die Keimzellmutagenitäts-Kategorie 2 eingestuft. Der Verdacht auf eine mutagene Wirkung auf die Keimzellen ist für *Antimon*, *Benomyl* und *Carbendazim* (Kategorie 3A) sowie für *Ethidiumbromid* und *Propylenimin* (Kategorie 3B) begründet.

Einige Arten von Grenzwerten für gefährliche Stoffe am Arbeitsplatz

MAK-Werte beschreiben die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration, das heißt die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Aerosol in der Luft am Arbeitsplatz, die nach gegenwärtigem Kenntnisstand auch bei langfristiger, täglich achtstündiger Exposition die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt.

Der **BAT-Wert** – Biologischer Arbeitsplatz-Toleranzwert – ist die Konzentration eines Stoffes oder seines Umwandlungsproduktes im Körper, bei der im allgemeinen die Gesundheit der Arbeitnehmer nicht beeinträchtigt wird. BAT-Werte sind als Höchstwerte für gesunde Einzelpersonen konzipiert. Sie werden unter Berücksichtigung der Wirkungscharakteristika der Stoffe in der Regel für Blut und/oder Urin aufgestellt. Maßgebend sind dabei arbeitsmedizinisch-toxikologisch fundierte Kriterien des Gesundheitsschutzes. BAT-Werte gelten in der Regel für eine Belastung mit Einzelstoffen.

Arbeitsstoffe, die beim Menschen kanzerogene Eigenschaften entfalten, werden aufgrund des Fehlens einer unbedenklichen Schwellendosis nicht mit BAT-Werten belegt. Dafür werden bei diesen Stoffen, entweder Biologische Leitwerte (BLW) und/oder Expositionsäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe (EKA) abgeleitet.

Biologische Leitwerte (BLW) werden nur für solche gefährlichen Stoffe benannt, für die keine arbeitsmedizinisch-toxikologisch begründeten Biologischen Arbeitsstofftoleranzwerte (BAT-Werte) aufgestellt werden können – also für Stoffe der Krebskategorie

1 bis 3 und für Stoffe, bei denen nicht ausreichend toxikologische Daten vorliegen. Der Biologische Leitwert orientiert sich an den arbeitsmedizinischen und arbeitshygienischen Erfahrungen im Umgang mit diesen gefährlichen Stoffen unter Heranziehung toxikologischer Erkenntnisse.

Das **Expositionsäquivalent für krebserzeugende Arbeitsstoffe (EKA)** ergibt sich aus der Beziehung zwischen der Stoffkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz und der Stoff-beziehungswise Metabolitenkonzentration im biologischen Material. Aus dieser Korrelation kann entnommen werden, welche innere Belastung sich bei ausschließlich inhalativer Aufnahme eines Schadstoffes ergeben würde. Bei Stoffen mit perkutaner Aufnahme (mit „H“ gekennzeichnet) ist deren tatsächliche Aufnahme auch anhand der EKA zu beurteilen.

Die Einhaltung des BLW und der EKA schützen ausdrücklich nicht vor gesundheitsschädlichen Effekten.

Die **Technische Richtkonzentration (TRK-Wert)** gab die Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz an, die nach Stand der Technik erreicht werden konnte. Er wurde für krebserzeugende, -verdächtige und erbgutverändernde Stoffe ermittelt, für die kein MAK-Wert angegeben werden darf. Die TRK-Werte wurden bis zum Jahr 2004 vom Ausschuss für gefährliche Arbeitsstoffe festgelegt. Mit der Novelle der Gefahrstoffverordnung sind 2005 alle TRK-Werte außer Kraft getreten.

Für 16 Stoffe (unter anderem *Acrylsäure*, *Fluoride*, *D-Limonen*, *Methacrylsäure*, *Methylacetat*, *Phosphorpentoxid*, *Phosphorsäure* und *Wasserstoffperoxid*) ändern sich die MAK-Werte beziehungsweise werden neu vorgeschlagen; in fünf Fällen (*Glutardialdehyd*, *Methylmethacrylat*, *Phosphoroxidchlorid*, *Phosphorpentachlorid* und *Phosphortrichlorid*) konnte der Wert nach eingehender Prüfung der neueren Literatur bestätigt werden. Für 13 Stoffe (unter anderem *Benzylalkohol*, *Gold*, *Fluor*, *Hydroxyessigsäurebutylester* und *Iod*) konnten aufgrund fehlender Daten keine MAK-Werte festgelegt werden.

Die Reevaluierung älterer MAK-Werte wurde intensiv weiter bearbeitet, auch in enger Zusammenarbeit mit der europäischen (SCOEL) und der US-amerikanischen (TLV) Kommission. In drei Fällen (*Antimon* und seine anorganischen Verbindungen, *Glycerintrinitrat* und *Vanadiumpentoxid*) wurde im Rahmen dieser Überprüfung entschieden, den MAK-Wert wegen des Verdachts auf eine krebserzeugende Wirkung sowie für *Dischwefeldecafluorid*, *Fluor* und *Iod* wegen der unzureichenden Datenlage für eine gesundheitliche Beurteilung zu streichen.

22 Arbeitsstoffe wurden darüber hinaus auf besondere Gefährdung in der Schwangerschaft hin überprüft. Beispielsweise *Acrylsäure*, *Fluoride*, *Phosphorsäure* und *Wasserstoffperoxid* kommen in die Gruppe C, in der diejenigen Stoffe zusammengefasst sind, bei denen bei Einhaltung des MAK-Wertes kein Risiko der Fruchtschädigung zu befürchten ist. *2-Ethylhexanol*, *Fluorwasserstoff*, *Glutardialdehyd*, *Methylacetat*, *Methylmethacrylat*, *N-Methyl-2-pyrrolidon* und *Phosphorpentoxid* bleiben in dieser Gruppe. *2-Butin-1,4-diol*, *Phosphortrichlorid*, *m-Phthalsäure*, *p-Phthalsäure* und *Tetrahydrothiophen* dagegen werden der Schwangerschaftsgruppe D zugeordnet, die besagt, dass eine Eingruppierung in Gruppe C aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht möglich ist.

Ein Risiko der Fruchtschädigung ist bei Einhaltung des MAK-Wertes derzeit zwar unwahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden. *N,N-Dimethylformamid* verbleibt trotz neuer Studien in der Gruppe B für Stoffe, für die selbst bei Einhaltung des MAK-Wertes die Gefahr einer Fruchtschädigung nicht auszuschließen ist.

Auf ihre atemwegssensibilisierenden und hautsensibilisierenden Eigenschaften wurden in diesem Jahr 16 Arbeitsstoffe überprüft. Neue Markierungen erhielten elf Chemikalien, und zwar *Benomyl*, *Bromelain*, *2-Butin-1,4-diol*, *tert-Butylacrylat*, *p-Chlor-m-kresol*, *3,4-Dichloranilin*, *Farnesol*, die löslichen *Goldverbindungen*, *Methylmethacrylat*, *4-Isopropylphenylisocyanat*, *Sesquiterpenlacton* und *m-Xylylendiamin*.

14 Stoffe, darunter die krebserzeugenden Verbindungen *Furan*, *2-Nitropropan*, *Perfluorooctansäure* und ihre anorganischen Salze, *Tetranitromethan* und ein *N-Nitrosamin* erhielten neu den Warnhinweis „H“, was bedeutet, dass die Resorption durch die Haut neben der Inhalation wesentlich zur Toxizität am Arbeitsplatz beitragen kann. Für *Propylenimin* wurde dieser Warnhinweis überprüft und bestätigt.

Im Teil „BAT-Werte, BLW und EKA“ gibt es sieben Änderungen und Neuaufnahmen. Expositionsäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe (EKA) gibt es neu für *1,3-Butadien*, *Cyclohexanon* und *1,4-Dichlorbenzol*, einen abgesenkten BAT-Wert für *Quecksilber*, einen abgesenkten biologischen Leitwert (BLW) für *4-Aminobiphenyl* und für *Blei* ein geringeres EKA. Für *n-Heptan*, *Methyl-tert-butylether* und *Molybdän* konnten keine BAT-Werte abgeleitet werden.

Wissenschaftliche Kommentare beziehungsweise neue Daten werden bis Ende des Jahres erbeten. Eine Liste mit allen Neuaufnahmen und Änderungen kann abgerufen werden unter www.dfg.de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/download/mak2005.pdf.

Aus der Bildungslandschaft

- Im Wintersemester 2006/2007 startet der **Studiengang Pharmazeutische Biotechnologie** an der Hochschule Biberach als Privat-Public-Partnership von Bund, Land, Landkreis, Stadt und Kreissparkasse sowie den Pharmaherstellern Rentschler und Boehringer-Ingelheim. Die Hochschule bietet damit ein spezifisch auf die industrielle Entwicklung und Produktion von Biopharmazeutika zugeschnittenes Studium an. Zum Studienstart werden 35 Erstsemester ihr Bachelor-Studium aufnehmen können; ein Master als internationale Kooperation mit Hochschulen im In- und Ausland ist geplant.

- Ab dem Wintersemester 2005/2006 bietet die Universität des Saarlandes einen **Masterstudiengang Biotechnologie** an. Er umfasst die Schwerpunkte Bioinformatik, Natur- und Wirkstoffforschung, molekulare Biotechnologie und Bioverfahrenstechnik. Das interdisziplinäre Studienangebot richtet sich an Absolventen von Bachelorstudiengängen der Fachrichtungen Chemie, Bioinformatik, Biologie und Pharmazie.

- Das von Prof. Dr. Oliver Ullrich an der Fakultät Life Sciences der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW Hamburg) neu eingerichtete **Schülerlabor „Molekulare Biotechnologie“** dient der gezielten Nachwuchsförderung von Schülern der Sekundarstufe II, Leistungskurse Biologie, Chemie. Die Praktika zeigen den Schülern drei moderne Strategien von biotechnologischen Prozessen auf: Die Schüler können Wirkstoffe aus genetisch veränderten Bakterien aufreinigen, durch Genmutationen Tomaten für den landwirtschaftlichen Anbau verbessern und tierische Zellkulturen als Tierversuchersatz beziehungsweise Testsystem für Krebsmedikamente nutzen.

- Das Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München ersetzt ab dem kommenden Wintersemester den Diplomabschluss durch Bachelor und Master. Die Umsetzung der Richtlinien des Bologna-Prozesses, die am Department bereits 2001 begonnen wurde, ist damit in **Chemie und Biochemie** abgeschlossen.

- Ab kommendem Wintersemester bildet die Uni Gießen **Materialwissenschaftler** aus: Im Bachelor-Studiengang werden naturwissenschaftliche und mathematische Grundlagen mit praktischer Materialforschung kombiniert. Geforscht wird zum Beispiel an Halbleitern, Katalysatoren und Nanopartikeln.

- Eine neue Info-Broschüre von www.wege-ins-studium.de gibt Studierwilligen ohne Abi Tipps, wie sie dennoch ein Studium aufnehmen können. Wer eine berufliche Ausbildung abgeschlossen und erste Berufserfahrung gesammelt hat, kann nämlich auch ohne Hochschulzugangsberechtigung studieren.

- Auf www.meinestadt.de gibt's jetzt für jede Stadt eine Lehrstellenbörse. Jugendliche finden so leicht wohnortnahe Angebote. Auch schulische Ausbildungen werden angezeigt.

Biotechnologische Untersuchungsverfahren

Es kann mehr als eine Antwort richtig sein

1 Welche Aussage zur Elektrophorese ist richtig?

- A Damit kann man die Kohlenhydrate des Blutserums trennen.
- B Zur Identifikation von Nukleinsäurebanden auf Agarosegelen dient z.B. Ethidiumbromid.
- C Zur Identifikation von Proteinbanden auf Polyacrylamidgelen dient z.B. Ethidiumbromid.
- D Bei der elektrophoretischen Trennung von Serumproteinen auf Celluloseacetatfolien wandern die Albumine langsamer als die Globuline.
- E Zur elektrophoretischen Trennung von Serumproteinen braucht man mindestens eine Spannung von 50 kV.

2 Welche Angabe zur Elektrophorese von Nukleinsäuren ist richtig?

- A Nukleinsäurebanden in PAA-Gelen werden mit Coomassie-blue angefärbt.
- B Zur Sichtbarmachung von DNA-Banden in Agarosegelen wird Ethidiumbromid angewendet.
- C Nukleinsäuren liegen im Trennpuffer als Anionen vor.
- D Es besteht eine lineare Korrelation zwischen den Logarithmen der Laufstrecken der Nukleinsäuren und deren molaren Massen.
- E Zur Sichtbarmachung von DNA-Banden in Trenngelen wird Bromphenolblau verwendet.

3 Wozu benutzt man in der Mikroskopie Immersionsöl?

- A Zur Reinigung verschmutzter Objektive.
- B Um gefärbte Präparate einzudecken.
- C Zur Ausnutzung der Apertur.
- D Als Filterschicht bei der Fluoreszenzmikroskopie.
- E Zur Optimierung des Strahlenganges zwischen Kondensorhauptlinse und Kondensorfrontlinse.

4 Welche Aussage zur Köhlerschen Beleuchtung ist richtig?

- A Die Leuchtfeldblende wird in Höhe der Sehfeldblende des Okulars abgebildet.
- B Die Aperturblende wird in Höhe der Sehfeldblende des Okulars abgebildet.
- C Die Köhlersche Beleuchtung wird nur benötigt, wenn ohne Kondensator gearbeitet wird.
- D Zur Köhlerschen Beleuchtung wird ein Dunkelfeldkondensator benötigt.
- E Mit der Köhlerschen Beleuchtung erreicht man den Phasenkontrasteffekt.

5 Wodurch ist ein apochromatisches Mikroskop-Objektiv charakterisiert?

- A Seine numerische Apertur ist immer größer als 1,3.
- B Bei ihm ist die unterschiedliche Brechung verschiedener Wellenlängen des Lichts korrigiert.
- C Es kann nur ohne einen Kondensator verwendet werden.
- D Es muss mit einem Huygens-Okular kombiniert werden.

6 Wozu verwendet man in der Mikrobiologie Endo-Agar?

- A Zur Unterscheidung lactosespalten- und nicht-lactosespalten-der Bakterien.
- B Zur Kultur pflanzenpathogener Pilze.
- C Zum Nachweis hämolysierender Bakterien.
- D Zur Prüfung der Beweglichkeit von Bakterien.
- E Zur Kultur anaerober Mikroorganismen.

7 Welche Aussage zur Photometrie ist richtig?

- A Das Lambert-Beersche Gesetz gilt für alle organischen Verbindungen zwischen 0 und 1 mol/l.
- B Bei einem Spektrallinienphotometer kann eine Quecksilberdampfampe als Strahlenquelle verwendet werden.
- C Bei Spektrallinienphotometern werden Kontinuum-Strahler als Strahlenquellen verwendet.

D Für Messungen bei 254 nm können Polystyrolküvetten verwendet werden.

E Photometrische Küvetten haben immer eine Schichttiefe von zehn Millimetern.

8 Welche Aussage zur HE-Färbung in der Histologie ist richtig?

- A Es ist eine Simultanfärbung.
- B Es ist eine Succedanfärbung.
- C Es ist eine spezielle Färbung zur Darstellung von Fettgewebe.
- D Sie kann nur bei unfixiertem Material angewendet werden.
- E Zur HE-Färbung muss das Gewebe mit Boin fixiert werden.

9 Die RZB, die bei einem Zentrifugiervorgang wirkt, kann man berechnen. Welche Angabe ist für die Berechnung von Bedeutung?

- A Der Rotorradius.
- B Die Temperatur.
- C Die Zentrifugierzeit.
- D Das Bechervolumen.
- E Der Becherdurchmesser.

10 Was ist ein ELISA-Reader?

- A Ein Photometer für Multiwellplatten.
- B Ein Rechnerprogramm zum Lesen gescannter Grafiken.
- C Ein Rechnerprogramm zum Lesen gescannter Texte.
- D Ein Photometer zur Messung im IR-Bereich.
- E Ein Partikelzählgerät zur Ermittlung der Lebendkeimzahl in der Zellkultur.

11 Welche Aussage zum ELISA ist richtig?

- A Mit einem ELISA kann man Antigene nachweisen.
- B ELISAs lassen sich nur qualitativ auswerten.
- C Mit einem indirekten ELISA kann man Antigene nachweisen.
- D Man benötigt immer radioaktive Substanzen zur Durchführung von ELISAs.
- E Mit einem direkten ELISA kann man Antigene und Antikörper nachweisen.

4. Elektrometallorganik mit modifizierten Elektroden

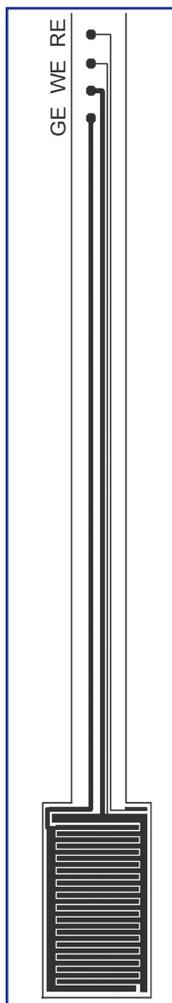
4.1 Konzept der Synthese metallorganischer Verbindungen durch Modifizierung der Elektroden

Auf Grund des enormen Potenzials durch Mikrostrukturierung von analytischen Elektrodensystemen (lab on the chip) soll dieses Konzept nun auf präparative Anwendungen übertragen werden.

Die Modifizierung von Elektroden in der elektroorganischen Chemie geschieht mit dem Ziel, Reaktionen effizienter und die Handhabung einfacher zu gestalten, sowie die Isolierung der Produkte zu erleichtern. Dazu sind verschiedene Konzepte entwickelt worden: Die Modifikation von Elektrodenoberflächen mit chiralen Hilfsstoffen, Katalysatoren, die elektrochemisch regeneriert werden (zum Beispiel die elektrochemische Heck-Reaktion [35]), Immobilisierung von Mediatoren [34] und gezielte Nutzung der Absorption von Edukten und Produkten an der Oberfläche zur Selektivitätssteigerung. Besonders neuere Konzepte arbeiten häufig mit leitfähigen Kunststoffen auf Grund der sehr einfachen

Synthese und Modifizierbarkeit und der guten Diffusionseigenschaften. Deshalb soll ein neues Konzept der „mechanischen Modifikation“ getestet, wobei dort eine strukturierte Anoden/Katoden-Konstruktion zur Synthese kupfer(I)-organischer Verbindungen verwendet wird.

Abbildung 25: Präp. Elektroden.



4.2 Direktsynthese: Synthese von Kupfer(I)-organen

Die Bedeutung von Kupferorganen stieg erst mit der Synthese von Cupraten 18 (Abbildung 27) (Gillman, [36]), weil die zuvor bekannten Kupferorganen wie Methylkupfer 17 eine sehr geringe Reaktivität aufweisen. Der Vorteil von Cupraten ist, dass der „weiche“ nucleophile Charakter in Verbindung mit dem „harten“ elektrophilen Lithium neue Additions- und Substitutionsreaktionen an ungesättigten Systemen zulässt [3].

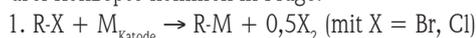
Neben den Cupraten haben sich vor allem die Cyanocuprate 20 (Knochel, [39]) auf Grund des -I-Effektes der Cyanogruppe im Molekül bewährt. Die vierte Klasse der kupferorganischen Verbindungen weist die Organonitrilkupferverbindungen auf, um die es in diesem Teil der Arbeit gehen soll. Der Vorteil von Organonitrilkupferverbindungen gegenüber Cupraten wäre der, auf Lithiumorganen in der Synthese verzichten zu können, was wiederum

zu einer höheren Toleranz von anderen funktionellen Gruppen führen könnte.

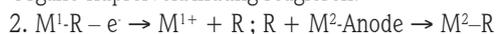
Die Herstellung der „normalen“ Organokupferverbindungen erfolgt durch Transmetallierung [36] von zum Beispiel Methylolithium 16 mit Kupfer(I)halogeniden und führt zu Methylkupfer 17. Wenn dieses nun mit einem weiteren Äquivalent Methylolithium versetzt wird, entsteht das Cuprat 18. Die Synthese von Cyanocupraten 20 erfolgt analog den Cupraten 18, nur dass hier Kupfercyanid als Kupfersalz verwendet wird [39].

Wie bei den Kupferorganen 17, Cupraten 18 und Cyanocupraten 20 kann die Synthese von Organonitrilkupfer-Verbindungen ebenfalls durch Transmetallierung erfolgen. Ein Beispiel ist die Synthese der Malonsäuredinitrilverbindung 22 durch Direktmetallierung mit Methylbistriphenylphosphankupfer [37], eine typische Direktsynthese mit einem reaktiven Kupfer-Derivat. Eine andere Methode ist die Direktsynthese von 2-Cyanophenylkupfer [37] mit Kupfer der Oxidationsstufe 0 nach der Rieke-Methode.

Bei der Suche nach Methoden zur Optimierung der Synthese von Organonitrilkupferverbindungen ist die Wahl wieder auf elektrochemische Verfahren gefallen. Die folgenden drei Konzepte kommen in Frage:

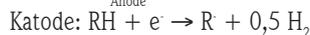
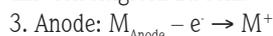


Hier entstehen aus der organischen Halogenverbindung an der Katode Radikale, die mit dem Metall der Katode zur Organo-Kupferverbindung reagieren.



In diesem Fall der elektrochemisch induzierten Transmetallierung wird eine metallorganische Verbindung anodisch oxidiert, wobei sich ein Radikal aus dem Rest bildet. Dieses Radikal kann nun die von der Anode durch Auflösung freigesetzten Metallionen abfangen und die neue metallorganische Verbindung bilden. Es ist also eine Transmetallierung erfolgt, die elektrochemisch initiiert wird.

Das Problem bei Methode 1. ist, dass die Auflösung der Katode oft durch Abreaktionen der Radikale untereinander verhindert wird. Bei Methode 2. ist das Problem, dass eine metallorganische Verbindung als Edukt nötig ist, die meist nicht zur Verfügung steht. Deshalb scheint die 3. Methode am vielseitigsten zu sein:



Bei diesem Doppelprozess erfolgt die Auflösung der Anode zur Bildung von Metallionen, die anschließend mit den an der Katode erzeugten Carbanionen reagieren. Der Vorteil dieser Prozessführung ist, dass auch instabile Oxidationsstu-

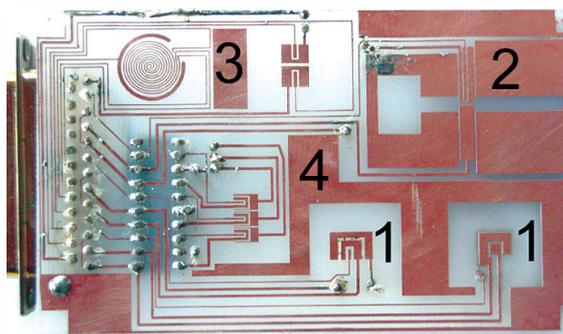


Abbildung 26: „Lab on the Chip“-Prototyp. Damit sind 1. normale 3-Elektrodenmessungen, 2. Messungen im Durchfluss, 3. Scheibe/Ring(Spirale)-Messungen und 4. sogar Elektrosynthesen mit drei 3-Elektrodenanordnungen in einer Zelle durchführbar.

fen von Metallen erreicht werden können, weil diese in-situ gebildet werden. Mit diesem Verfahren sollte es möglich sein Organonitrilkupfer-Verbindungen zu synthetisieren. Diese Idee wurde für Kupfer(I)-organyle schon am Beispiel von Nitroalkylkupferorganyle umgesetzt [40].

Wie oben schon beschrieben soll nun versucht werden, analoge Synthesen mit verschiedenen Nitrilen darzustellen. Das Besondere an den Organonitrilkupferverbindungen ist, dass CH-acide Verhalten des α -Kohlenstoffs zur Cyanogruppe. Denn ein Cyanosubstituent besitzt einen starken -I-Effekt, der dazu führt, dass die Elektronendichte vom Kohlenstoff zum Substituenten verschoben wird. Dies bedeutet zum einen, dass der α -Wasserstoff elektrochemisch besonders leicht reduzierbar ist (Abbildung 28). Zusätzlich müssten die gebildeten Carbanionen durch die CH-aciden Cyanogruppen durch Konjugation stabilisierbar sein, weshalb aromatische Reste auch ein interessanter Ansatzpunkt wären. Der andere wichtige Effekt für die Anwendung dieser Reagenzien in der Synthese ist, dass die Kohlenstoff-Kupferbindung dadurch eine erhöhte Polarisierung erfährt und somit der partielle Ionencharakter der kovalenten Kupfer(I)-Kohlenstoffbindung verstärkt wird. Dies führt zu einer Stabilisierung und macht die Verbindungen besser handhabbar. Ein weiterer Effekt von Cyanogruppen liegt darin, dass die Möglichkeit besteht, die Verbindungen durch Bildung von Komplexverbindungen zu stabilisieren.

Elektrochemisch tritt das vorhergesagte Verhalten ein [41] (Abbildung 28): Die Nitrilverbindung 23 wird katodisch zum anionischen Radikal 24 reduziert, welches entweder den gewünschten Wasserstoff zum Carbanion 25 abspalten kann und oxidiert werden kann zum Ion 26 oder unter Verlust der CN-Gruppe ein Radikal 27 bilden kann. Durch die richtigen Bedingungen lässt sich die EC-Reaktion (Elek-

trochemische Reaktion mit chemischer Folgereaktion) in Richtung des Carboanions 25 steuern.

Die Anodenreaktion muss erreichen, dass Cu(I)-Ionen in Lösung sind, ohne dass Zerfall eintritt, wie bei Kupfer(I)-Ionen in Wasser durch Disproportionierung (Abbildung 28). In organischen Lösungsmitteln sind Kupfer(I)-Ionen stabiler als in Wasser. Dennoch wird erst durch Verwendung von weichen Lewis-Basen die weiche Lewis-Säure Kupfer(I) hinreichend stabilisiert. Als Lewis-Base wird zum Beispiel Acetonitril, welches $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ -Komplexe 28 bildet, verwendet. Die Verwendung von Triphenylphosphan-Donatoren (PPh_3) bringt ebenfalls einen weiteren Stabilisierungseffekt. Jedoch werden die elektroanalytischen Studien in Acetonitril ohne PPh_3 vorgenommen, um nicht zu komplexe CVs zu erhalten, jedoch im präparativen Ansatz mit PPh_3 soll eine möglichst hohen Ausbeute erlangt werden.

Hier wird versucht, Malonsäuredinitril, Diphenylacetoneitril und Cyanophenylacetoneitril in Organonitrilkupferverbindungen zu überführen. Dazu werden zunächst elektroanalytische Studien vorgenommen. Dann werden die Synthesen und eine Produktanalyse durchgeführt, um die Produkte mit den bekannten Komplexen zu vergleichen.

4.2.1 Elektroanalytik von Malonsäuredinitril (Reaktionsschema siehe Abbildung 30):

Malonsäuredinitril 29 wurde zuerst an einer Kupferelektrode (siehe Kapitel 3.3.1) cyclovoltammetrisch in Acetonitril im Bereich von -2,5 bis 0 V vermessen. Dabei zeigte sich (Abbildung 29) ein Reduktionspeak A des Malonsäuredinitrils bei -1,875 V und ab -0,270 V zeigte sich die Auflösung der Kupferelektrode B. Das Problem bei der CV-Untersuchung war, dass nur an der Arbeitselektrode Untersuchungen vorgenommen werden können und auf Grund der ruhenden Lösung keine Spezies von der Gegenelektrode an der Reaktion teilnehmen. Deshalb wurde dem eigentlichen CV ein Doppelpulschronoamperometrischer (DPCA) [25] Schritt vorgeschaltet, wobei zur Erzeugung der Carbanionen 31 [42] jeweils 90 s das Potenzial bei -1,875 V gehalten wurde und dann für wieder 90 s bei -0,21 V um den entsprechenden Kupfer(I)-Lösemittelkomplex zu bilden. Im Anschluss daran erfolgte ein CV-Schritt mit 120 mV/s, der nun einen Peak bei -0,95 V zeigte, der auf die Kupfer(I)-organische Verbindung hinweist. Zusätzlich verschwand der Peak D bei -0,45 V, was für einen Verbrauch des Kupfer(I)-Lösemittelkomplexes 28 spricht. Während der Zeit bei konstant -1,875 V zeigte sich eine Gasentwicklung, wobei sich Wasserstoff identifizieren ließ (gaschromatographisch über Retentionszeitenvergleich). Aus dieser Untersuchung ergab sich zum einem, dass die Reduktion selektiv zum Carbanion 31 führte, welches dann mit dem Kupfer(I)-Lösemittelkomplex reagierte. Die beobachtete Wasserstoffentwicklung zeigte, dass es sich bei der Reaktion um eine EC-Reaktion handelte (wie zuvor allgemein formuliert in Kapitel 2.3), bei der aus dem Malonsäuredinitril zuerst ein Anionenradikal 30 als Zwischenstufe entstand, woraus sich unter Wasserstoffabspaltung das Carbanion 32 bildete. Der Diffusionsweg bei der präparativen Synthese zwischen den Elektroden musste gering sein, um einen schnellen Transport vor einem eventuellen Zerfall einer der beiden Spezies zu gewährleisten.

Abbildung 27: Darstellung von organischen Kupfer(I)-Verbindungen.

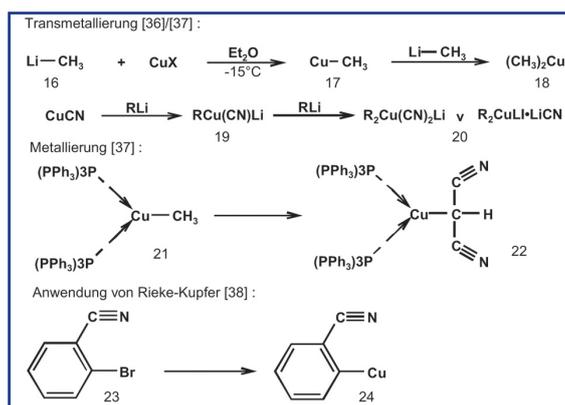
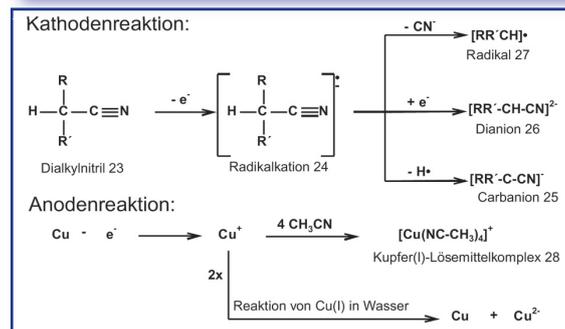


Abbildung 28: Dualelektrosynthese mit dem System Nitril an Kupfer in Acetonitril.





4.2.2 Elektroanalytik von Diphenylacetonitril (Reaktionsschema siehe Abbildung 31):

Die Elektroanalytik des Diphenylacetonitril erfolgte analog zu Malonsäuredinitril in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L im gleichen Elektrolysesystem und Potenzialbereich, jedoch ohne Vorschaltung eines doppelpulschroampergraphischen Schrittes.

Im Fall des Diphenylacetonitrils 33 trat der Reduktionspeak (Bildung von Radikalanion 34) bei -2,5 V auf, das restliche Peakbild entsprach dem des Malonsäuredinitrils, bis auf einen Oxidationspeak bei -0,56 mV. Dieser Peak beruhte auf der Oxidation des Diphenylacetonitrils zum Radikalkation [42] und anschließender Protonenabspaltung zum Radikal, welches für eine gewisse Nebenproduktbildung [43] sprach. Es war wieder eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten, die zum einen vom Oxidationsvorgang stammen könnte, oder aber zusätzlich zur Wasserstoffabspaltung beim Zerfall des Radikalanions 34 zum Carboanion 35 erfolgt sein könnte. Mit diesen Ergebnissen sollte ein ähnliches Verhalten in der Synthese abzuleiten sein wie bei Malonsäuredinitril.

4.2.3 Elektroanalytik von o-Cyanophenylacetonitril (Reaktionsschema siehe Abbildung 32):

Das o-Cyanophenylacetonitril zeigte bei -2,25 V einen Reduktionspeak und einen weiteren Reduktionspeak bei -2,46 V. Es kam wieder wie bei den vorher angesprochenen Nitrilen zur Bildung des Radikalanions 38 aus dem o-Cyanophenylacetonitril 37, dabei wurde der aliphatische Kohlenstoff auf Grund der größeren CH-Acedität reduziert. Zum nächsten Schritt, der Abspaltung von Wasserstoff zum Carbanion 39, kam es aber nicht direkt, was auch die ausbleibende Gasentwicklung erklärte. Da sich aber noch ein irreversibler Reduktionspaek zeigte, könnte dieser von der Reduktion des anscheinend ziemlich stabilen Radikalanions 38 zum Dianion, analog dem Produkt 26 in Abbildung 28, stammen. Deshalb bleibt es in diesem Falle fraglich, ob eine Bildung einer metallorganischen Verbindung möglich ist.

4.2.4 Elektroanalytik von Isophthalsäuredinitril (Reaktionsschema siehe Abbildung 33):

Bei dem Isophthalsäuredinitril 41 trat ein Reduktionspeak bei -2,1 V in Erscheinung. Der zu erwartende Reduktionspeak für die Bildung eines Dianions (vergl. O-Cyanophenylacetonitril) trat nicht auf. Da aber ein dazugehöriger Oxidationspeak bei -0,7 V auftrat, kann dennoch davon ausgegangen werden, dass das Radikalanion 42 gebildet wurde und so stabil war, dass eine Weiterreaktion zum Dianion möglich war. Die Bildung von Wasserstoff blieb wieder aus, dies ist aber, im Gegensatz zum o-Cyanophenylacetonitril, verständlich, weil die aromatischen Wasserstoffatome nicht CH-acide genug sind um abgespalten zu werden. Somit sollte sich bei der Synthese mit Isophthalsäuredinitril 41 keine Kupfer(II)-Verbindung ergeben, weil kein Carboanion 43 gebildet werden kann.

4.2.6 Analyse der Produkte

Der Nachweis, dass es sich tatsächlich um die gewünschten Organonitrilkupferverbindungen handelt, sollte anhand von drei Methoden erfolgen.

IR-Spektroskopie: Alle Proben wurden an einem Perkin-Elmer SP1430 (Spende der Firma Perkin-Elmer) im Bereich $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Die Proben wurden in Form von Kaliumbromid-Presslingen vermessen. Bei den luftempfindlichen Proben wurden die Presslinge im Stickstoffstrom untersucht.

C-H-N-Analyse: Die Proben wurden mit einer selbst entwickelten Apparatur zur Elementaranalyse nach Pregel [44] analysiert. Dabei wurden je 15 mg Probensubstanz verwendet. Die Methode wurde zuvor mit Apfelsäure als Referenzsubstanz geprüft. Der Stickstoffanteil wurde nach der von Pregel modifizierten Dumas-Methode bestimmt [44]. Die Methoden wurden in einer speziell optimierten Halbmikro-Apparatur [49] durchgeführt.

Kupferbestimmung: Die Proben wurden je zu 50 mg in einen Porzellantiegel eingewogen und 10 min mit der Brennerflamme verascht. Dann erfolgte die Lösung des Rückstands in 1 mL heißer konzentrierter Salpetersäure. Die Bestimmung erfolgte [33] durch Puffern (Ammonium-Puffer) und anschließender Titration mit der Titriplex(III)-Lösung (Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz) gegen Murexid.

Nitrilkomponente: Diphenylacetonitril: Die Analyse des IR-Spektrums gibt aus der gefundenen Schwingung der Nitrilgruppe einen wichtigen Hinweis auf die Bildung einer Kupfer(I)nitrilverbindung, weil die Schwingung der Nitrilgruppe des Eduktes bei 2242 cm^{-1} liegt und das Produkt eine um 140 cm^{-1} nach unten verschobene Schwingung aufweist. Diese Verschiebung ist nach [46] ein Zeichen für eine Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und einem schweren Kupferatom. In der Elementaranalyse wurde nur ein Stickstoffatom gefunden. Das IR-Spektrum zeigt, dass Triphenylphosphingruppen in der Verbindung vorkommen müssen. Auf diese drei Fakten stützt sich die Annahme, dass der Komplex aus 3 Gruppen Triphenylphosphin, einem Diphenylacetonitril und einem Kupferatom besteht. Da im Spektrum keine Kupfer-Kohlenstoffbindung nachweisbar ist, aber dennoch die Nitrilgruppe enthalten ist, kommt folgender Strukturvorschlag in Frage (Abbildung 34, Verbindung 36). Darin ist das Diphenylacetonitril über die Nitrilgruppe mit dem Kupferatom verbunden, welches von drei Molekülen PPh_3 , als Donatoren wirkend, umgeben ist. Wegen der Wasserstoffabspaltung bei der Synthese und der bestätigenden Elementaranalyse wäre eine Delokali-

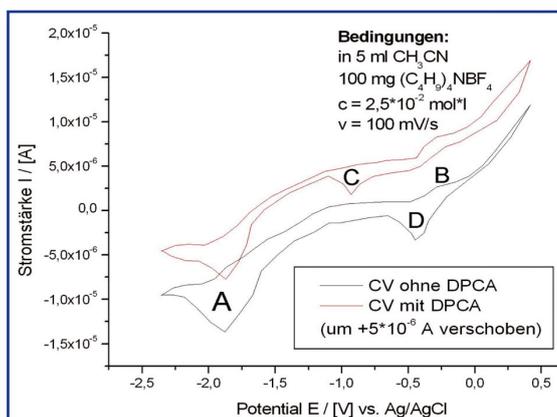


Abbildung 29: Elektroanalytik an Malonsäuredinitril.

Tabelle 1: Elektrosynthesen mit den Nitrilen. Die jeweils erhaltenen Niederschläge wurden an der Luft mit Acetonitril (THF als ungiftige Alternative erwies sich als ungeeignet) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Zersetzung der Verbindung zeigte sich an der mehr oder weniger schnellen Grünfärbung.

Nitril:	MSDN	DPAN	CPAN	IPDN
Syntheseansatz:	Ohne PPh ₃ : 30 ml Acetonitril (p.a.) 3 mmol (0,988 g) (Bu) ₄ NBF ₄ 4,3 mmol (0,283 g) MSDN Mit PPh ₃ : dto.mit 6 mmol (1,574 g) PPh ₃	30 ml Acetonitril (p.a.) 1,5 mmol (0,5 g) (Bu) ₄ NBF ₄ 2,7 mmol (0,53 g) DPAN 4,35 mmol (1,16 g) PPh ₃	30 ml Acetonitril (p.a.) 1,5 mmol (0,5 g) (Bu) ₄ NBF ₄ 2,7 mmol (0,39 g) CPAN 4,35 mmol (1,16 g) PPh ₃	30 ml Acetonitril (p.a.) 1,9 mmol (0,63 g) (Bu) ₄ NBF ₄ 1 mmol (0,14 g) IPDN 3,3 mmol (1,08 g) PPh ₃
Synthese-Temp.	5°C	5°C	0°C	- 10°C
Luftempfindlichkeit	Ohne PPh ₃ : Sehr stark (IR-Spektrum verändert sich sofort) Mit PPh ₃ : mäßig (IR-Spektrum bleibt 3 Tage konstant)	mäßig (=>PPh ₃)	stark	schwach
Beste Ausbeute mit welcher Synthesemethode (%-Werte bezogen auf Cu-Auflösung)	Potentiostatisch, -1,875 V, bis 65% (Stromstärke sinkt von 100 → 50 mA)(galvanostatisch: führte zum Dianion)	Galvanostatisch, 100 mA, bis 50%	Galvanostatisch, 50 mA, bis 50%	Potentiostatisch, -2,25 V, bis 50%
Produkt	Ohne PPh ₃ : Nach kurzer Zeit: beiger Niederschlag (0,35 g) Mit PPh ₃ : Farbloser Niederschlag (1,6 g)	Nach 30 min: zitronengelber Niederschlag (0,585 g)	Nach einigen Tagen: gelblicher Niederschlag (1,64 g)	Nach einigen Minuten: oranger Niederschlag (0,2 g)

sierung der negativen Ladung möglich (siehe gestrichelte Linien). Die Verbindung wäre als (Diphenylcyanomethano-N)-tris(triphenylphosphan)-kupfer(I) 36 zu bezeichnen und ist keine kupferorganische Verbindung, sondern eine Kupfer(I)nitrilverbindung. Der Grund könnten sterische Effekte durch den Kupfer(I)-Lösemittelkomplex sein. Die erarbeitete Struktur basiert auf einer These aus den bisherigen Untersuchungen und reicht aber noch nicht aus, diese als Strukturbeweis anzusehen.

Nitrilkomponente: o-Cyanophenylacetonitril: Aus der Elementaranalyse lässt sich wieder entnehmen, dass ein Molekül o-Cyanophenylacetonitril mit einem Kupferatom und hier nur mit zwei Molekülen PPh₃ eine Verbindung gebildet

hat. Aus den IR-Daten kann man entnehmen, dass das o-Cyanophenylacetonitril noch beide Cyanogruppen enthält, welche zu den Cyanobanden im Edukt nicht verschoben sind. Somit lässt sich also keine Bindung zwischen den Nitrilgruppen und dem Kupfer nachweisen. Besonders wichtig ist aber der Nachweis einer Kupfer-Kohlenstoffbindung, die auf jeden Fall auf eine metallorganische Verbindung schließen lässt. Da nur der CH-acide Kohlenstoff in der Seitenkette in Frage kommt, lässt sich die Verbindung in Abbildung 35 formulieren. Mit der Elementaranalyse lässt sich aber nur das Vorhandensein von zwei PPh₃-Gruppen, als Donatoren wirkend, nachweisen. Die Verbindung wäre als [(o-Cyanophenyl)(cyano)methanido-C]bis(triphenylphosphan)-kupfer zu bezeichnen.

Abbildung 30: Elektrosynthese mit Malonsäuredinitril.

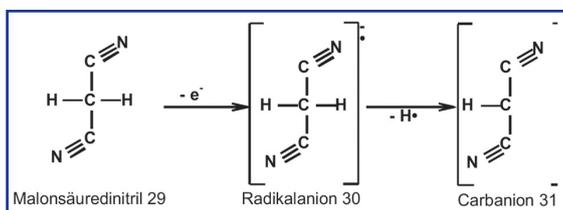
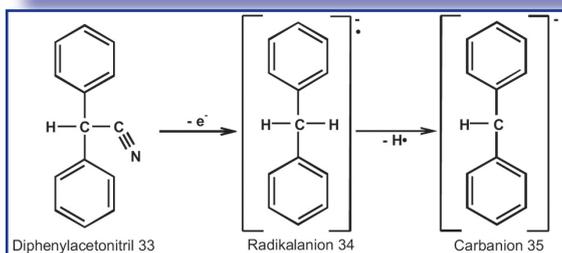


Abbildung 31: Elektrosynthese mit Diphenylacetonitril.



Nitrilkomponente: Isophthalsäuredinitril: Die erzeugte Verbindung zeigt besonders die Auffälligkeit, dass keine kovalente Bindungen zwischen Kupfer und C oder N nachzuweisen sind. Des Weiteren ist nur eine Schwingung für eine Nitrilgruppe vorhanden, was für keine chemische Änderung der Nitrilgruppen spricht. Die Elementaranalyse zeigt, dass ein Molekül Isophthalsäuredinitril und Kupfer mit drei Molekülen PPh₃ zum Produkt reagiert haben. Damit ist der Rückschluss möglich, dass es sich um einen Komplex handelt. Da das Isomalonsäuredinitril-Molekül nicht zersetzt wurde, kommt nur die Möglichkeit der Struktur in Abbildung 36 44 in Frage. Nimmt man eine Koordination über Stickstoff an, ist die Verbindung 44, der [Dicyanophenyl]tris(triphenylphosphan)-kupfer(I)-komplex, eine mögliche Verbindung. Die Annahme eines Kupfer(I)-komplexes erklärt

nun auch die Produktbildung in Kapitel 5.2.5, obwohl die CV-Studien (Kapitel 4.2.1-4) dies nicht erwarten ließen.

Nitrilkomponente: Malonsäuredinitril: Als Erstes fallen zwei Schwingungen für Nitrilgruppen auf, die für zwei unterschiedlich gebundene/koordinierte Nitrilgruppen sprechen. Besonders merkwürdig sind die Tatsachen, dass eine Kupfer-Kohlenstoff-Bindung vorliegt als auch zusätzliche Anzeichen (nicht eindeutig zu zuordnen) für eine Kupfer-Stickstoffbindung. Da die chemisch erzeugte Verbindung [46] und ihre Spektren in der Literatur bekannt sind, können diese für die weitere Identifizierung herangezogen werden. Diese lassen auf eine identische Verbindung schließen. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein sog. Koordinationspolymer, welches auf der Koordination (Abbildung 37) von zwei Kupfer(I)-Zentren über ein verbrückendes Cyanid-Ion basiert. Zusätzlich ist noch ein Dicanmethylanion koordiniert. Der Komplex 32 wird als μ -Cyano-tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(I)-dicyanmethanid bezeichnet. Die Strukturen dieser und vorhergehender Verbindungen müssen noch endgültig mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.

4.3.7 Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse

Da die kristallin erhaltenen Verbindungen trotz der guten Löslichkeit nur in Form feinen Pulvers erhalten werden, soll nun durch Liganden-Tausch dieses Problem gelöst werden. Durch die Herabsetzung der Löslichkeit ist es möglich, Einkristalle zu erhalten, die evtl. geeignet sind, die Strukturbeziehung durch Röntgendiffraktometrie zu liefern.

Dazu wird ein zweizähliger Stickstoffligand, das Phenanthrolin, verwendet. Die Reaktion ist in der Literatur be-

kannt [47]. Es erfolgt ein Austausch von zwei PPh_3 -Gruppen durch Phenanthrolin, nach dem assoziativen Interchange Mechanismus. Alle Verbindungen werden dabei nach der folgenden Vorschrift gleich behandelt:

Eine Suspension der zu kristallisierenden Verbindung (0,1 mmol) in 6 mL Acetonitril wird mit 0,3 mmol Phenanthrolin (55 mg) Eiskühlung gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung verfärbt sich nach einigen Stunden von dunkelrot zu dunkelgrün. Im Kühlschrank fallen dann Kristalle aus, die aber zur Zeit noch wegen ihrer geringen Größe nicht für die Röntgenstrukturanalyse brauchbar sind.

4.3.8 Anwendung der Verbindung 36 aus Kapitel 4.2.2

Da die Anwendung der Kupfer(I)nitril-Verbindungen in der organischen Synthese liegt, soll ein bekanntes Beispiel mit dem Produkt 36 zur Synthese des Diphenylacetnitrils gezeigt werden. Dazu wurden 1 mmol des Komplexes 36 mit 1 mmol Bromethan bei Raumtemperatur in 20 mL THF gerührt. Danach erfolgte die Hydrolyse mit Ammoniumchlorid und anschließender Extraktion mit Diethylether. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten.

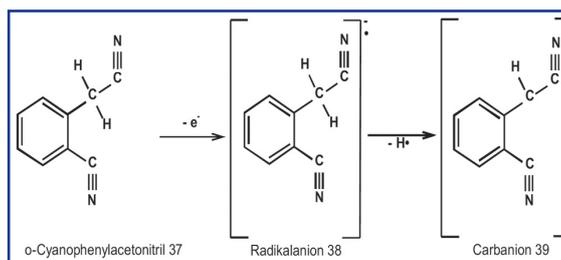


Abbildung 32: Elektrosynthese mit o-Cyanophenylacetnitril.

Tabelle 2: Ergebnisse der Analytik der synthetisierten Verbindungen (Kapitel 4.2.5).

Nitrilkomponente	Malonsäuredinitril	Diphenylacetnitril	o-Cyanophenylacetnitril	Isophthalsäuredinitril
C-Anteil in %	79,72	86,78	81,51	84
H-Anteil in %	5,42	4,91	5,28	5,52
Cu-Anteil in %	10,98	6,94	9,49	7,11
N-Anteil in %	4,14	1,68	4,16	3,58
Verhältnisformel (ohne Phosphor):	$\text{C}_{76}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{Cu}_2$	$\text{C}_{68}\text{H}_{55}\text{CuN}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Cu}$	$\text{C}_{62}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{Cu}$
Charakteristische IR-Banden in cm^{-1} (die Zuordnung der Schwingungen erfolgte nach [45])	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 2097$ $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2180$ $\nu(\text{Cu}-\text{C}) = 380 \text{ m}$ $\nu(\text{CH}_{\text{arom}}) = 3049$ $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}) = 1582$ $\delta(\text{CH}-\text{CN}) = 1477, 1431$ $\delta(\text{P}-\text{C}-\text{H}) = 1347$ $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) + \gamma(\text{CH}_{\text{aliph}}) = 1180, 1140, 1090, 1025, 995$ $\nu(\text{P}-\text{C}) + \delta_{\text{oop}} \text{C}-\text{H}_{\text{arom}} = 741$ $\delta(\text{CH}) + \gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 692$	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 2103 \text{ s}$ $\nu(\text{Cu}-\text{N}) = 435 \text{ m}$ $\nu(\text{CH}_{\text{arom}}) = 3050$ $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}) = 1483$ $\delta(\text{P}-\text{C}-\text{H}) = 1345$ $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 1090, 1030, 995$ $\nu(\text{P}-\text{C}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 741$ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 692$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{arom}} = 2193 \text{ s}$ $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aliph}} = 2108 \text{ m}$ $\nu(\text{Cu}-\text{C}) = 380 \text{ m}$ $\nu(\text{CH}_{\text{arom}}) = 3049$ $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}) = 1482$ $\delta(\text{P}-\text{C}-\text{H}) = 1344$ $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 1091, 1030, 995$ $\nu(\text{P}-\text{C}) + \delta_{\text{oop}}(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 740$ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}) = 692$	$\nu(\text{CH}_{\text{arom}}) = 3048$ $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2116$ $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}) = 1500$ $\delta(\text{CH}-\text{CN}) = 1479, 1432$ $\delta_{\text{ip}} \text{CH}_{\text{arom}} = 1182, 1115, 1092$ $\nu(\text{P}-\text{C}) = 740$ $\delta_{\text{oop}} \text{CH}_{\text{arom}} = 695$
Stoffklasse	Polymerer Kupfer(I)nitril-Komplex 32	Kupfer(I)nitrilverbindung 36	Organonitrilkupfer(I)verbindung 40	Kupfer(I)nitril-Komplex 44

Bei der Reaktion (Abbildung 38) wurde die Nitrilverbindung 45 gebildet. Diese wurde durch ein erhaltenes IR-Spektrum und Vergleich mit einem Referenzspektrum identifiziert.

(Von oben nach unten)

Abbildung 33: Elektrosynthese mit Isophthalsäuredinitril.

4.3 Leitsalzeffekte bei Kupfer(I)-organen

4.3.1 Elektrosynthese von $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ mit anderem Leitsalz

Abbildung 34: Kupfer(I)nitrilverbindung 36.

Bei den Untersuchungen wurde aus Kostengründen Lithiumtetrafluorborat anstatt Tetrabutylammoniumtetrafluorborat eingesetzt.

Abbildung 35: Organonitril kupfer(I)-Verbindung 40.

Im Fall des Malonsäuredinitrils zeigte sich eine Besonderheit. Im IR-Spektrum wurden drei statt zwei Schwingungen für Nitrilgruppen gefunden ($\nu(\text{C}=\text{N}) = 2105, 2135, 2180 \text{ cm}^{-1}$). Dieser anscheinende Struktureffekt soll hier kurz beleuchtet werden. Es erfolgte nach dem Verfahren, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, die Synthese mit Malonsäuredinitril unter den dort angegebenen gleichen Bedingungen,

Abbildung 36: Kupfer(I)nitril-Komplex 44.

nur dass mit 4,4 mmol (1,14 g) Lithiumtetrafluorborat an Stelle von Tetrabutylammoniumtetrafluorborat gearbeitet wurde. Auf Grund der Verwendung des anderen Leit-

salzes, fiel nach über einer Stunde Reaktionsdauer ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und gewaschen. Das erhaltene Produkt ist luftempfindlich und wurde der Elementaranalyse zugeführt

4.3.2 Produktanalyse der Verbindung

Die Elementaranalyse ergab $w(\text{C}) = 72,10\%$; $w(\text{H}) = 4,54\%$; $w(\text{N}) = 4,45\%$ und $w(\text{Cu}) = 11,78\%$, was einer Verhältnisformel von $(\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{CuN}_2)_n$ entspricht. Da das IR-Spektrum außer den erwähnten Abweichungen gegenüber dem Produkt mit der Verwendung des Leitsalzes Tetrabutylammoniumtetrafluorborat identisch ist, kann eine vollständige Aufklärung nicht erfolgen. Besonders auffällig ist die Unlöslichkeit der Verbindung in Acetonitril, was die Züchtung von Kristallen für die Röntgenanalytik erschwert. Eine naheliegende Folgerung ist, dass der vorgefundene Effekt auf substratchemisch erzeugten Kupfer(I)-Komplexen mit Gegenionen [48] basiert. Denn häufig führt die Verwendung von Li-

thium-Ionen zur Bildung einer Kettenstruktur. Dies würde auch mit der gefundenen Verhältnisformel übereinstimmen, die einem Malonsäuredinitril-Molekül mit einem Kupferatom und zwei PPh_3 -Liganden entspricht. Ob eine andere Struktur vorliegt wurde nicht weiter untersucht.

5. Fazit

In der Arbeit wurde:

a) ein Konzept zur Synthese von metallorganischen Verbindungen unter „Elektronendruck“ an bedeutenden lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen untersucht, als Weiterführung der Ansätze von 2004. Durch die Synthese von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen unter anodischer Polarisation können diese Reagenzien einfacher und kontrollierter in höherer Ausbeute hergestellt werden. Zusätzlich können mit dieser Methode metallorganische Reagenzien erzeugt werden, die in der Direktsynthese sonst nicht herstellbar sind.

b) eine katalytische Methode zur elektrolytischen Abscheidung von Magnesium aus anorganischen Salzen entwickelt. Diese Methode ermöglicht, entgegen der Literatur [6] aus anorganischen Salzen wie Magnesium(II)-chlorid Magnesium elektrolytisch abzuscheiden. Der verwendete Katalysator könnte in der Mikrostrukturtechnik dazu dienen, elektrolytisch Magnesium abzuscheiden und dabei auf die problematische Handhabung von Grignard-Verbindungen zu verzichten. Hierdurch werden Kosten eingespart und Gefährdungen minimiert.

c) die Mikrostrukturtechnik zur Platinenherstellung angepasst und damit „lab on the chip“-Anwendungen hergestellt. Das Konzept, aus katodisch erzeugten Carbanionen und anodisch erzeugten Metallkationen metallorganische Verbindungen zu erzeugen, wurde zum ersten Mal hier umgesetzt, um bekannte wie auch unbekannte Kupfer(I)-Verbindungen zu erzeugen, die sonst nur über Umwege zugänglich sind und deshalb nur wenig Anwendung als Synthesereagenzien finden. In einer einfachen Modellreaktion konnte die Anwendbarkeit einer so erzeugten Verbindung gezeigt werden.

d) eine Methode zur elektrochemischen Erzeugung von Kupfer(I)-organonitrilverbindungen und Kupfer(I)komplexen aus Carbanionen und stabilisierten Kupfer(I)-Ionen durch Anwendung von Mikrostrukturelektroden entdeckt. Die

entwickelten Techniken erlauben es, mit kostengünstigen Materialien und Verfahren aus der Platingtechnik durch Weiterentwicklung funktionierende „lab on the chip“-Anwendungen zu konstruieren. Diese finden Verwendung bei den elektrochemi-

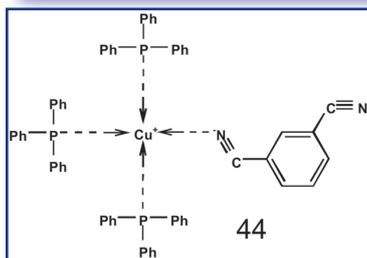
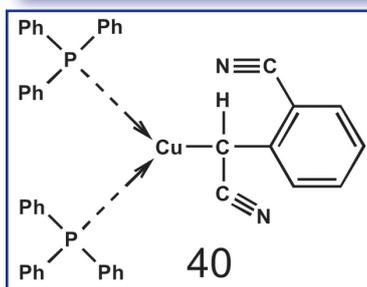
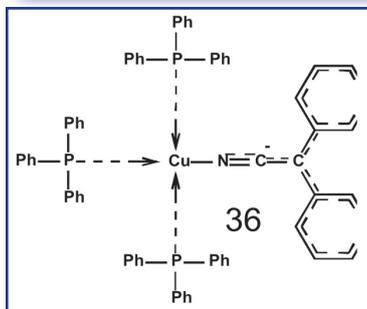
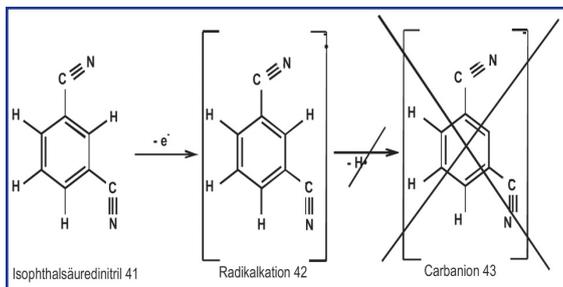
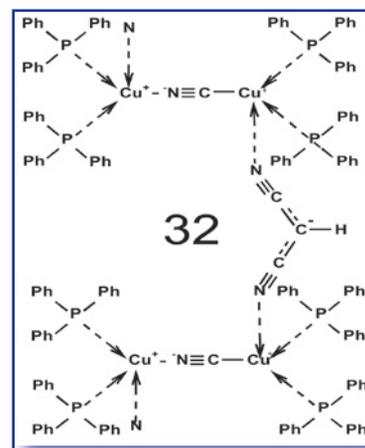


Abb. 37: Polymerer Kupfer(I)nitril-Komplex.



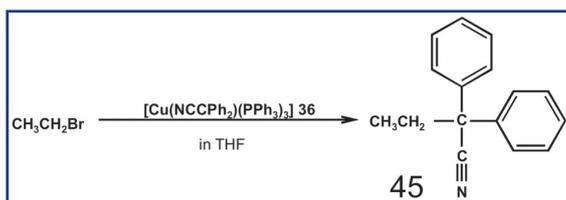


Abbildung 38: Synthese mit Verbindung 38.

schon Untersuchungen und Synthesen in der vorliegenden Arbeit. Die Vorteile sind, zusätzlich zur Miniaturisierung, die Automatisierung durch Konstruktion eines preisgünstigen Computer-Interface.

Durch die Verbindung von zwei elektrochemischen Synthesekonzepten und speziell modifizierten Miniaturisierungstechniken wurde die Grundlage für die bessere Erzeugung und damit die einfachere Anwendung von metallorganischen Reagenzien erreicht. Sie bilden weitere Schritte auf dem Wege zur systematischen Untersuchung von Anthocyanen und ihrer möglichen Anwendung in der Medizin.

Danksagung

Als erstes möchte ich meinen Eltern und Großeltern für ihre Unterstützung danken. Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Häusler für seine Unterstützung, Förderung und Korrektur der Arbeit. Meiner Chemielehrerin Frau Rosch gilt ebenso Dank für die Korrektur und Unterstützung. Des Weiteren möchte ich der Firma Merck (besonders Herrn Dr. Franz und Frau Dr. Jansen) für die Unterstützung mit Chemikalien, der Firma Bank-IC für die beiden Potenziostaten, der Firma Sartorius für die Analysenwaage, den Arbeitskreisen von Prof. Pöttgen und Prof. Krebs für die Möglichkeiten zur Literatursuche und die Möglichkeit zur Röntgenkristallstrukturanalyse und allen anderen Firmen, die mich unterstützt haben, herzlich danken.

Literatur

- [1] Schulz, Stephen: Bundeswettbewerbssarbeit Jugend-forscht (2004)
- [2] Brückner, Reinhard: Reaktionsmechanismen -Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden 1. Auflage S.1 Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1996)
- [3] Krause, Norbert: Metallorganische Chemie- Selektive Synthesen mit metallorganischen Verbindungen 1. Auflage S. 65-66 Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1996)
- [4] Schott, Andreas: Synthese von Titan- Aluminium- Organen ausgehend von Titan- Grignard- Reagenzien Dissertation Universität Bochum (1995)
- [5] Haußelt, J.: 2. Statuskolloquium der Mikrosystemtechnik, FZKA- Bericht 5670 (1995)
- [6] Genders, J. D., Pletcher, D.: J. Electroanal. Chem. 199, 93 (1986)
- [7] Lehmkühl, H: Synthesis, 377 (1973)
- [8] Krause, N.: J. Org. Chem. 57, 3509 (1992)
- [9] Mendes-Rojas, M. A., Cordova-Lozana, F., Gojon-Zorrilla, G., Gonzalez- Vergara, E., Quiroz, M. A.: Polyhedron 18, 2651
- [10] Sibille, S., Ratovelomanana, V., Perichon, J.: J. Chem. Commun. 283 (1992)
- [11] Karst, Uwe: GIT Spezial Separation 1 S.1 (2004)
- [12] <http://www.devicelink.com/ivdt/archive/00/11/008.html>
- [13] Kopf-Sill, A.: Commercializing Lab-on-a-Chip Technology: in Proceedings of Micro Total Analysis System 2000: Ed. van Berg et. al. Kluwer Academic Publishers, S.233, Dordrecht (NL) (2000)
- [14] Darling et. al., R. B.: Commercializing Lab-on-a-Chip Technology: in Proceedings of Micro Total Analysis System 1998: Ed. van Berg et. al. Kluwer Academic Publishers, S.105-108, Dordrecht (NL) (1998)
- [15] Erprobung einer Unterrichtskonzeption mit Integration einfacher elektro-

chemischer Versuche, von den Schülern selbst hergestellten Elektroden-systemen wurden in meinem Chemiegrundkurs umgesetzt und führte zu sehr positiven Reaktionen von Schülerseite.

- [16] Grignard, V.: C. R. Acad. Sci. S. 130, 1322-1324 (1900)
- [17] http://www.braunschweig.ihk.de/innovation_umwelt/innovationsberatung/ideenmanagment/IDM%20bei%20Chemetall.pdf
- [18] Leonard, J., Lygo, B., Procter, G., :Praxis der Organischen Chemie 1. Auflage S. 98-100, VCH Verlag Weinheim (1996)
- [19] Tietze L. E. , Eicher Th.: Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium 2. Auflage (1991)
- [20] Carey, F. A. , Sundberg, R. J.: Organische Chemie -Ein weiterführendes Lehrbuch 1. Auflage S. 1105-1114 Wiley- VCH Weinheim (1995)
- [21] <http://www.chemie.uni-marburg.de/~butenuth/637/grignard.html>
- [22] Loewenthal H. J. E. , Zass E.: Der clevere Organiker 1.Auflage S.175-178, Barth Verlag Leipzig (1993)
- [23] Gillman, H., Beel, J. A., Brannen, C. G., Bullock, M. W., Dunn, G. E., Miller, L. S.: J. Am Chem. Soc., S.71,1499 (1994)
- [24] Geckeler Kurt, Eckstein Heiner: Bioanalytische und biochemische Labormethoden, 1. Auflage S. 327-370 (1998), Vieweg, Braunschweig (1998)
- [25] Fürstner, A.; Angew. Chemie 130 S. 171 (1993)
- [26] Organikum 20. Auflage S. 543- 544 Wiley- VCH Weinheim (1999)
- [27] Scholz, F. :Electroanalytical Methods Springer Verlag Berlin (2002)
- [28] Komorsky- Lovric S. Lovric M., Branica M.: J Electroanal Chem 384 S115 (1995)
- [29] Dirkse T.P., Briscoe H.T.: Met Ind 36 S. 284 (1938)
- [30] Ziegler K., Lehmkühl H., -DE 1047450
- [31] Fried J., Getrost H.: Organische Reagenzien für die Spurenanalyse 1. Auflage S. 351-362 E. Merck Darmstadt (1977)
- [32] Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex 1. Auflage S. 43+45 E. Merck Darmstadt (1961)
- [33] Riering H., Schäfer H. J. :Chem. Ber. 127 S.859-873, VCH Weinheim (1994)
- [34] http://kwi.dechema.de/data/kwi/_ec/heck2003.pdf
- [35] Gilman H., Jones R.G., Woods L.A.: J. Org. Chem., 17, S. 1630.(1952)
- [36] Yamamoto T., Kubota M., Miyashita A., Yamamoto A, Bull.: Chem. Soc. Jpn., 51 S.1835 (1978)
- [37] Ebert G.,W.,Rieke R.D.: J. Org. Chem., 53 S.4482 (1988)
- [38] Klement I., Rottlaender M., Tucker C.E., Majid T.N., Knochel P.,Venegas P., Cahiez P.: Tetrahedron 52 S. 7201 (1996)
- [39] Buchtjarow A. W., Michejew W. W., Kudrjawtschew J. G., Lebedew A. W., Nikischina I.S., Kusmin O.W.: Dokl. A. N. SSSR, 304(3) S. 620 (1989).
- [40] Treimer S. E., Evans D. H.: J. Electroanal. Chem., 19, S. 455 (1998)
- [41] Volke J., Liska F.: Electro- Chemistry in Organic Synthesis 2. Auflage Springer Verlag Berlin (1994)
- [42] Linker T., Schmittl M.: Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese, Wiley-VCH, Weinheim, S. 13 (1998).
- [43] Pregel F.: Quantitative Organische Mikroanalyse, 5. Auflage Springer Verlag, Wien (1947)
- [44] Günzler H., Heise H. M.: IR- Spektroskopie, 3. Auflage Wiley-VCH Weinheim
- [45] Yamamoto T., Kubota M., Miyashita A., Yamamoto A, Bull.: Chem. Soc. Jpn., 51 S. 1835 (1978)
- [46] Huheey J. E.: Anorganische Chemie: Prinz. v. Struktur u. Reaktivität, Berlin (1988)
- [47] Hiller W., Frey S., Strähle S., Boche G., Zarges W., Harms K., Marsch M., Wollert R., Dehnicke K.: Chem. Ber. 87 S.125 (1992)
- [48] Persönliches Gespräch mit Herrn Prof. Dr. M. Knoll: CENTER FOR NANO TECHNOLOGY Münster, Gievenbeckerweg 11
- [49] Conrad Elektronik Katalog buisness, Hirschau (2005)
- [50] Conrad Elektronik: Leitfaden zur Herst. von Leiterplatten Hirschau (2005)
- [51] Target 3001! V11 light Ing. Büro FRIEDRICH
- [52] <http://www.bank-ic.de/support/download/doku/deutsch/applikationen/potentiostaten.pdf>



AUFsätze

Methoden:

Hier wurden die elektroanalytischen Techniken beschrieben die in der Arbeit angewendet worden sind. Weil es sich dabei um bekannte Methoden aus der Literatur [28] handelt, ist diese Beschreibung auf meiner Internetseite unter www.chemiealshobby.de/eamethoden als pdf-Dokument zu lesen.

Spektren:

Die IR-Spektren der Verbindungen werden aus Platzgründen hier nicht dargestellt.

Expedition an den Nebenkrater

Georg Schwedt

Der Autor reiste im Frühjahr 2005 nach Sizilien und sammelte aus einem 1992 entstandenen Nebenkrater des aktiven Ätna auf einer Höhe von über 1800 m einige Gesteinsproben, die anschließend in seinem Institut analysiert wurden.

An der Ostküste Siziliens, zwischen Catania und Taormina (Abbildung 1), erhebt sich der größte aktive Vulkan Europas, dessen letzte größere Ausbrüche sich 1991/92 und 2001/02 ereigneten. Eine Fahrstraße führt bis auf 1880 m, das vulkanologische Observatorium liegt auf einer Höhe von 2942 m, der Hauptkrater erreicht 3340 m. Bis zur Baumgrenze bei 2200 m wachsen Birken und Buchen. Kastanienhaine und Haselnusskulturen erreichen 1400 m und die mediterrane Stufe mit Gemüseanbau und Ölbaumhainen am Südwestfuß des Vulkans endet auf 500 m über dem Meeresspiegel. Die Lavaausbrüche bis in das Jahr 2002 fanden an den Flanken des Ätna statt; sie erfolgten aus Spalten und Nebenkratern. Das Niederschlagswasser versickert durch Laven und Tuffe (siehe unter „vulkanische Chemie“). Über undurchlässigen Ton-schichten tritt das Wasser in tieferen Lagen wieder aus und verwandelt den Boden in eine fruchtbare Landschaft. Der Ätna ist der höchste Vulkan Europas. Er stellt einen Schichtvulkan mit aufgesetztem Stratovulkan dar. Aufgrund von Flankenausbrüchen ist der Ätna mit kleinen Nebenvulkanen übersät. Bis auf eine Höhe von 1400 m können die Hangfußgebiete landwirtschaftlich genutzt werden. Dem Hauptkrater entströmen auch heute noch und fast ständig Dämpfe und Gase, die häufig von kleineren Ascheauswürfen unterbrochen werden. Die zahlreichen Spalten an den Hängen entstehen infolge des Drucks im Inneren durch nachdrängende Lavamassen aus den tieferen Bereichen und der sich daraus befreienden Gase.

Aus der Geschichte des Ätna

Der Ätna gehört im Unterschied zum Vesuv, dessen Aktivität in historischer Zeit erst mit dem Ausbruch von 79 n. Chr. bekannt wurde, zu den fast ständig



Der Autor

Der Buchautor und Mitherausgeber der CLB, Prof. Dr. Georg Schwedt, ist seit 1987 Professor für Anorganische und Analytische Chemie an der Technischen Universität Clausthal.

aktiven Vulkanen, von dem mindestens 200 Eruptionen, in manchen Jahren zwei bis drei, bekannt sind. Als der dramatischste der historischen Eruptionen wird der Ausbruch von 1669 bezeichnet, bei dem etwa 2000 Menschenleben zu beklagen waren. In der Nacht vom 10. auf den 11. März riss eine vom Gipfel des Ätna bis zum Ort Nicolosi reichende Spalte auf, aus der sich zahlreiche aktive Krater bildeten. In der Nähe von Nicolosi wurden die beiden Parasitärkrater des Monto Rossi aufgeschüttet, von wo aus Goethe im Jahre 1787 (siehe unten) seine Beobachtungen machte. Es begannen gewaltige Lavamassen auszufließen, welche am 12. März das Städtchen Malpasso zerstörten und die am 15. April auch die Mauern von Catania erreichten. Die Bewohner hatten durch den Bau von Schutzmauern, Dämmen und Wällen versucht, die vom Ätna andrängende Lava abzulenken. Sie konnten jedoch nicht verhindern, dass eine 50 m breite Bresche in die Mauern geschlagen wurde, durch die der Lavastrom durch die Stadt bis zum Meer floss. Dieser Ausbruch hatte auch zur Folge, dass der Gipfel des Ätna einstürzte, wodurch der Berg etwa 300 m an Höhe verlor. 1991/92 fand der dramatische Versuch statt, die Lavaströme zur Rettung der Ortschaft Zafferana abzulenken. Historisch bekannt sind Ausbrüche in den Jahren 475, 396 und 36 v. Chr. Der Ätna ist bis heute ein sehr aktiver Vulkan, geradezu ein Schulbeispiel für eine gemischt explosiv-effusive Tätigkeit.

Goethe auf dem Ätna

Auf seiner ersten italienische Reise im Jahre 1787 bestieg Goethe nach dem Vesuv (von Neapel aus am 2. März) auch den Ätna auf Sizilien. Am 19. April begann Goethe von Palermo aus eine Reise in das

Abbildung 1: Blick aus dem Amphitheater in Taormina auf den Ätna.



Innere von Sizilien. Vom 1. bis 5. Mai hielt er sich in Catania auf, von wo er auch den Monte Rosso bestieg. Die heutige italienische Provinzhauptstadt (370 000 Einwohner) an der sizilianischen Ostküste wurde 727 v. Chr. als Katane von den Griechen gegründet, war ab 263 v. Chr. römische (Catina) und wurde im 9. Jahrhundert von den Arabern, 1061 von den Normannen erobert. Vulkanausbrüche des Ätna beziehungsweise Erdbeben zerstörten die Stadt 123 v. Chr., 1169 und 1693. Am 5. Mai machte Goethe sich auf einem Maultier in Begleitung des Zeichners Kniep auf den Weg zum Gipfel des Ätna. Zuvor hatte ihm Guiseppe Gioeni, Professor für Naturwissenschaften an der Universität Catania, einige Ratschläge gegeben.

„Folgsam dem guten Rate machten wir uns zeitig auf den Weg und erreichten, auf unsern Maultieren immer rückwärts schauend, die Region der durch die Zeit noch ungebändigten Laven. Zackige Klumpen und Tafeln starrten uns entgegen, durch welche nur ein zufälliger Pfad von den Tieren gefunden wurde. Auf der ersten bedeutenden Höhe hielten wir still. Kniep zeichnete mit großer Präzision was hinaufwärts vor uns lag: die Lavenmassen im Vordergrund, den Doppelgipfel des Monto Rosso links, gerade über uns die Wälder von Nicolosi, aus denen der beschneite, wenig rauchende Gipfel hervorstieg. Wir rückten dem roten Berge näher, ich stieg hinauf; er ist ganz aus rotem vulkanischem Grus, Asche und Steinen zusammengehäuft. Um die Mündung hätte sich bequem herumgehen lassen, hätte nicht ein gewaltsam stürmenden Morgenwind jeden Schritt unsicher gemacht; wollte ich nur einigermaßen fortkommen, so mußte ich den Mantel ablegen, nun aber war der Hut jeden Augenblick in Gefahr in den Krater getrieben zu werden und ich hinterdrein. Deshalb setzte ich mich nieder, um mich zu fassen und die Gegend zu überschauen; aber auch diese Lage half mir nichts; der Sturm kam gerade von Osten her, über das herrliche Land, das nah und fern bis an's Meer unter mir lag. Den ausgedehnten Strand von Messina bis Syrakus, mit seinen Krümmungen und Buchten sah ich vor Augen, entweder ganz frei oder durch Felsen des Ufers nur wenig bedeckt...“

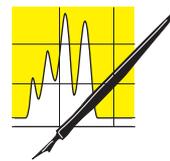
Das Bild Goethes erschließt sich dem Besucher auf ähnliche Weise bis in unsere Zeit. Anstelle des Maultierritts fährt man bequem mit dem Auto oder Bus bis zur Talstation der Seilbahn (2001 zerstört, 2004 wieder aufgebaut) Rifugio Sapienza (1910 m), die zum La Montagnola führt; von dort bringt ein Jeep mit Bergführer die Touristen bis zum Tore

del Filosofo (2917), von wo es dann zu Fuß bis zum Kraterand geht (Abbildung 2).

Vulkanische Chemie

Bei 700 °C schmelzen in den Vulkanen bereits Kristalle, ab 1100 °C wird das Gestein flüssig (im Ätna bei etwa 1180 °C), in Kammern bildet sich das Magma. Es steigt bei einem Ausbruch in einem Schlot auf und tritt dann an Kratern aus; außerhalb der Vulkans bezeichnet man das flüssige Gestein dann als Lava (von ital. labi = fließen). Begleitet wird der Ausbruch durch das Ausströmen von Gasen (Schwefeldioxid, Kohlendioxid) und Wasserdampf. Chemisch besteht Lava aus Silicaten von Aluminium, Eisen, Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium. Weisen sie mehr als 65 % an Silicat auf, so bezeichnet man sie als saure Vulkanite, bei weniger als 52 % als basisch. Erkalte die Lava, so können sich je nach den Bedingungen Tuff, Basalt oder Obsidian bilden.

Als Tuff, zum Beispiel Bimssteintuff, bezeichnet man die nachträglich verfestigten (lockeren) vulkanischen Auswurfmassen (Aschen). Als Basalt (lat., von griech. basanités: harter Proberstein – wahrscheinlich aus dem Ägyptischen: für hartes Schiefergestein zu Goldprüfung) wird eine Gruppe dunkler basischer Vulkanite genannt. Die dunkle Farbe stammt von Pyroxenen (kompliziert zusammengesetzte gesteinsbildende Inosilicate: $[\text{SiO}_3]_x$ -Bausteine in Ketten oder Bändern) und fein verteiltem Magnetit (Magnetisenstein: Fe_3O_4) und Ilmenit (Titaneisenierz: FeTiO_3) sowie Olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$. Obsidian wurde nach dem römischen Schriftsteller Plinius dem Älteren (23-79) von dem römischen Reisenden Obsius in Äthiopien entdeckt und nach ihm benannt. Es handelt sich um ein kieselsäurereiches vulkanisches Gesteinsglas (mit Gasresten/



AUFsätze

Abbildung 2: Erloschener Krater vom Ausbruch des Ätna im Jahre 1991, aus dem die Gesteinsproben stammen.



einschlüssen und weniger als 3 % an Wasser), das bei einer raschen Erstarrung der Lava gebildet wird. Bereits in der Steinzeit wurde Obsidian vereinzelt in Form von Klingen, Schabern oder Pfeilspitzen verarbeitet. Im Alten Orient, in Ägypten und auf Kreta wurden dieser spezielle (und schwer zu bearbeitende) Werkstoff auch für Gefäße verwendet.

In den Souvenirshops am und um den Ätna, wie in Taormina, werden den Touristen Mineralien beziehungsweise Gesteine angeboten, so zum Beispiel Kästchen mit Lava, Obsidian, Covellin und Schwefel (Abbildung 3).

Covellin, nach dem italienische Chemiker und Mineralogen Nicola Covelli (1790-1829) benannt, ist ein blauschwarzes bis indigoblaues hexagonales CuS-Mineral (auch Kupferindig genannt), das als Oxidationsprodukt in Kupferglanzlagerstätten vorkommt. Die Überprüfung der Gesteinsprobe aus dem Souvenirkästchen zeigte jedoch, dass es sich hier um Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$; Blaustein) handelt.

Bis 1838 war die europäische chemische Industrie fast ganz vom sizilianischen Schwefel abhängig. Im „Neuesten Waaren-Lexikon für Handel und Industrie“ (erschienen in Leipzig 1870) wird *Sicilien (als) die Hauptschwefelkammer für Europa bezeichnet: Auf Sicilien erstreckt sich die Schwefelgegend an der Südküste von Girgenti nordöstlich bis an den Fuß des Aetna in einer Länge von beiläufig 20 Meilen bei 5-6 Meilen Breite. Man gewinnt das schwefelhaltige Gestein und Erdreich (Thon, Mergel) theils in offenen Brüchen, theils bergmännisch in Stollen. Die Gesteine enthalten durchschnittlich etwa 25 Proc. Schwefel, die reichsten gegen 50; ist der Gehalt nur 8 Proc., so ist die Bearbeitung unlohnend. Es giebt in jener Gegend etwa 700 Gruben und 50 Schmelzwerke, welche über 20 000 Menschen beschäftigen und es werden mehre Millionen Centner Schwefel gewonnen; ganz Italien soll 6 Mill. Centner jährlich erzeugen...*

Tabelle 1: Analysergebnisse für zwei Lavaproben vom Ätna - grau und rot (siehe Foto).

Element	graue Probe	rote Probe
Elution: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$ (Gehalte in g/kg)		
Ca	0,25 → 19,1	0,15 → 21,8
Mg	0,07 → 18,5	0,06 → 17,6
Fe	0,11 → 58	0,03 → 37
Al	1,08 → 30	0,07 → 34
K	0,17 → 5,2	0,08 → 5,1
Si	5,6 → 50	0,3 → 23

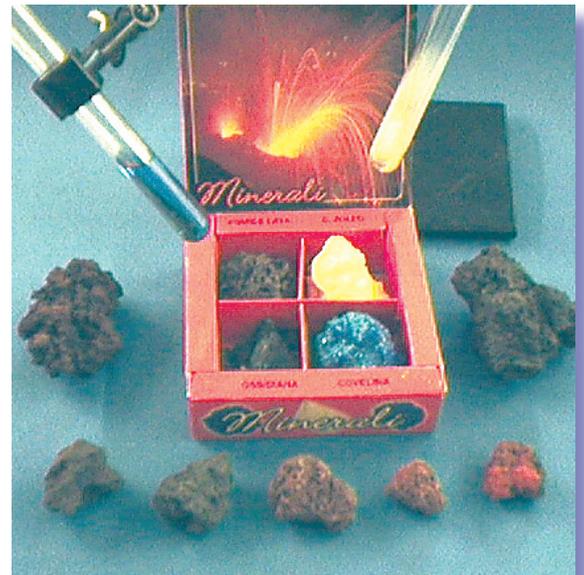
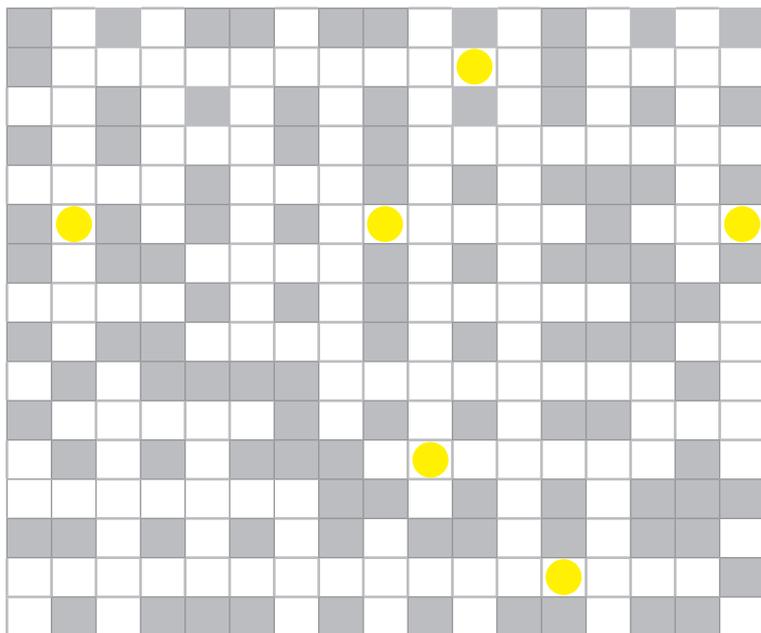


Abbildung 3: Souvenir-Set mit Mineralien aus Sizilien.

Analysen einer grauen und roten Lavaprobe

Die Ergebnisse der Analysen von den selbst gesammelten Lavaproben sind in der Tabelle zusammengestellt. Die wässrigen Extrakte wurden nach dem Mahlen und Sieben der Gesteinsproben durch Auskochen mit destilliertem Wasser (Feststoff: Wasser 1:20; 20 min im siedenden Wasser) gewonnen. Für die sauren Extrakte wurde unter gleichen Bedingungen 2 mol/l Salzsäure verwendet. Die wässrigen Extrakte wiesen pH-Werte zwischen 6,4 und 6,7 auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die mit Wasser extrahierbaren Anteile von vor allem Calcium, Aluminium und Kalium als Silicate (und nicht als Oxide) vorliegen.

Die löslichen Anteile sind nach der Elution mit Salzsäure erheblich angestiegen. Die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Aluminium, zuvor gebunden an Silicate, werden gegen Wasserstoffionen ausgetauscht. Es bleiben jedoch Rückstände, die vor allem aus polymeren Silikaten beziehungsweise Siliciumdioxid bestehen. Die rote Farbe wird durch Eisen(III)oxide hervorgerufen. Nach einem Königswasser-Aufschluss nehmen die Gehalte an Silicium in der Aufschlusslösung ab, die der Elemente Ca, Mg, Al und K bleiben jedoch nahezu konstant oder steigen geringfügig an. Unter diesen Bedingungen bleibt Silicium als Kieselsäure im Rückstand, die nur durch Zusatz von Flusssäure in Lösung gebracht werden kann. Aufgrund von Verwitterungsvorgängen nimmt der wasserlösliche Anteil der Lavagesteine langsam zu, worauf auch die Fruchtbarkeit der Böden am Ätna zurückzuführen ist. Junge Lavaproben enthalten Eisen überwiegend in der Oxidationsstufe +2; an der Luft erfolgt dann langsam eine Oxidation.



Unser erstes Buchprojekt kommt – mit leichter Verspätung – bald heraus. Hier eine Rätselprobe aus dem Buch.



**Die Gewinne:
10 X dieses Buch!**

Begriffe der Chemie sind der Inhalt des folgenden Kreuzworträtsels. Dabei sind Begriffe und Namen mit der unten erklärten Bedeutung in die Kästchen einzutragen. Die richtigen Stellen sind nicht numeriert, sondern durch Ausprobieren und Kombinieren zu finden. Eine Hilfe bietet das (w) und (s) nach einer Erklärung, die für waagrecht und senkrecht stehen. Das **Lösungswort** aus der sinnvollen Buchstabenkombination der gelb gekennzeichneten Felder sagt, was der CLB-Comic unterhaltsam vermitteln soll. Bitte senden Sie dieses Lösungswort bis zum **30. September 2005** per e-Mail (redaktion@clb.de) oder Fax (06223-9707-41) oder Postkarte an die Redaktion. Sagen Sie uns doch auch, ob der Comic „ankommt“ – ja oder nein.

Begriffe mit einem Buchstaben:

- schwerstes natürlich vorkommendes Element
- ohne dieses Element können wir nicht leben
- das leichteste gasförmige Element

Begriffe mit zwei Buchstaben:

- das Element, das nach unserem Erdteil benannt ist (s)
- das Element mit $4f^{12} 5d^9 6s^2$ (s)
- ein „verborgenes“ edles Element (s)
- ein Leichtmetall mit drei Elektronen auf der äußeren Schale (s)
- das Element mit acht Elektronen auf der äußeren (der fünften) Schale (w)
- die Verbindungen dieses Elementes sind sehr giftig (w)

Begriffe mit drei Buchstaben:

- Druckmaß für Absolutdruck, veraltet (s)
- anderes Wort für Eisenbahn (s)
- Abkürzung für abgeschwächte Totalreflexion (Verfahren bei der IR-Spektroskopie) (w)
- Einheit des elektrischen Widerstandes (w)
- Abkürzung für Desoxyribonukleinsäure (w)
- Kurzform für eine akademische Lehranstalt (w)

Begriffe mit vier Buchstaben:

- ein anderes Wort für klein (s)
- nur eine ... ist in der Analyse vorhanden (s)
- Stannum auf deutsch (w)
- plötzlich auftretend (w)
- „in Blättchen“ auf lateinisch, abgekürzt (w)
- ...-plaste, eine Bezeichnung für aushärtende Kunststoffe (w)
- größeres numerisches Werk eines Komponisten (w)

Begriffe mit fünf Buchstaben:

- eine ungesättigte organische Verbindung (s)
- das häufigste Edelgas (s)

- Kolloid: Flüssigkeit in Gas (s)
- Einheit des Lichtstroms (w)
- eine gesättigte organische Verbindung (w)

Begriffe mit sechs Buchstaben:

- gesättigte organische Verbindungen (s)
- einen ... machen wir, wenn wir eine Substanz im Labor herstellen oder wenn wir eine Aufgabe rechnen wollen (w)

Begriffe mit sieben Buchstaben:

- Begründer des drahtlosen Nachrichtenverkehrs, italienischer Physiker (s)
- Monosaccharid (s)
- betäubendes Gas, das angeblich sehr lustig macht (w)
- tägliche Information durch die ... (w)

Begriffe mit acht Buchstaben:

- Messgerät für den Nachweis der Achsendrehung der Erde (s)
- mit Metallfäden umwickelt, umspinnen (w)
- Stadt in Sachsen, die den vorderen Teil unserer Wissenschaft enthält (w)

Begriffe mit neun Buchstaben:

- chemischer „Vulgär“-Ausdruck für Reaktionsmechanismus (s)

Begriffe mit zehn Buchstaben:

- so heißen organische Verbindungen mit Benzolringen (s)

Begriffe mit elf Buchstaben:

- fotografisches Aufnahmeverfahren im Laserlicht mit dreidimensionaler Wiedergabe (w)

Begriffe mit dreizehn Buchstaben:

- war vor Haber-Bosch Rohstoff für Schießpulver (s)

Begriffe mit fünfzehn Buchstaben:

- „Reinigung von radioaktiven Stoffen“ (s)

Begriffe mit sechzehn Buchstaben:

- Betrieb zur Erzeugung von Eisen und Stahl (w)

Chemische Elemente im Alltag, Teil 5: Phosphor

Für Zündhölzer, in Düngemitteln, Lebensmitteln und Zahncremes

Georg Schwedt

Der Hamburger Alchemist Hennig Brand entdeckte 1669 beim Destillieren von „goldgelbem“ Urin und nach dem Glühen des Rückstandes erstmals das kalte Leuchten (Phosphoreszenz) des auf diese Weise gewonnenen weißen Phosphors. Als Element erkannte ihn erst der französische Chemiker Lavoisier. 1848 isolierte Anton von Schröter den roten Phosphor als allotrope Modifikation des weißen Phosphors.

Vorkommen

In der Häufigkeitsliste der Elemente steht Phosphor mit 0,1 % Anteil in der obersten (16 km dicken) Erdkruste zwischen Chlor und Kohlenstoff auf Platz 12. Die für die Phosphorgewinnung wichtigsten Minerale, auch als Phosphaterze bezeichnet, sind Apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ und Phosphorit: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$. Im Knochengewebe von Säugetieren kommt Phosphor als Hydroxylapatit vor. In der Natur existiert ein Phosphor-Kreislauf, sowohl in der Lithosphäre als auch in der Hydrosphäre. Aus dem Boden nehmen Pflanzen Phosphate auf und wandeln sie in Ester um (oxidative und photosynthetische Phosphorylierung). Phosphor ist in Nukleinsäuren (zum Beispiel ATP: Adenosintriphosphat) und Enzymen enthalten und an allen Vorgängen des Energiestoffwechsels beteiligt. Durch Verrottung der Pflanzen oder über die Nahrungskette (teils durch Exkremente, teils durch Verwesungsprozesse) kehren Phosphate wieder in den Boden zurück. Lösliche beziehungsweise in Abwässern enthaltene Phosphate gelangen in aquatische Systeme und verursachen unter anderem die „Algenblüte“ infolge der Eutrophierung von Gewässern. Im Wasser läuft der gleiche Kreislauf wie im Boden ab, jedoch viel rascher.

Vom weißen zum roten Phosphor

Durch Erhitzen von weißem, selbstentzündlichem Phosphor unter Luftabschluss über 250 °C erhält man ein dunkelrotes, amorphes Pulver, das oberhalb von 450 °C kristallin wird. Der rote Phosphor ist im Unterschied zum weißen Phosphor nicht giftig und entzündet sich erst oberhalb von 300 °C. Weißer Phosphor ist Ausgangsprodukt zur Herstellung von Phosphorperoxid und Phosphorsäure. Im Zweiten Weltkrieg wurde er in Brandbomben zu militärischen Zwecken verwendet. Sogenannte Phosphorbronzen enthalten

Phosphor als Legierungsbestandteil, wodurch die Viskosität der Schmelze erniedrigt und die Gießbarkeit verbessert werden. Der rote Phosphor wird in der Pyrotechnik für Rauch- und Feuerwerkskörper und vor allem zur Herstellung der Reibflächen von Streichholzschachteln verwendet.

Phosphor im Zündholz

1832 entwickelte der Schwabe Johann Friedrich Kammerer (1796-1857) das Phosphorreibholz: Es bestand aus einem Holzspan mit einem Kopf aus weißem Phosphor, Kaliumchlorat (1777 von Bryan Higgins entdeckt) und Gummi arabicum. 1848 veröffentlichte der Frankfurter Lehrer für Physik und Chemie Rudolf Christian Böttger (1806-1881) seinen Bericht „Über die Anfertigung geräuschlos und mit Flamme verbrennender wohlriechender Papierzündler, so wie der sogenannten Reibzündhölzer ohne Schwefel“. Seine Rezeptur bestand aus gleichen Teilen von Kaliumchlorat und Mennige, mit Gummi arabicum gebunden, im Zündholz und davon getrennt auf einer Schachtel eine Reibfläche mit rotem Phosphor. Damit war das Sicherheitszündholz geboren. Kommerzielle Zündhölzer heute enthalten zusammen mit Kaliumchlorat meist Braunstein (Mangandioxid), durch dessen katalytische Wirkung beim Reiben ein schneller Zerfall des Chlorats in Chlorid und Sauerstoff katalysiert wird. Die Oxidation des beim Reiben freigesetzten Phosphors liefert soviel an Wärmeenergie, dass sich das Holz entzündet. Überallzündler enthalten die Phosphorverbindung P_4S_3 neben dem Chlorat im Zündholzkopf, die Reibfläche besteht nur aus grobem Schmirgelpapier. Diese Verbindung zerfällt erst beim Reiben, dann laufen die gleichen Reaktionen wie beim klassischen Zündholz ab. In den Zündhütchen (Zündplättchen oder Amorces) für Kinderpistolen sind ebenfalls roter Phosphor und Kaliumchlorat enthalten; hier bildet sich kurzzeitig Kaliumperchlorat, das explosionsartig (Unterschied zum Zündholz) zerfällt.

Phosphorsäure und Phosphate in Lebensmitteln und Kosmetika

Nicht nur coffeinhaltige Erfrischungsgetränke mit Pflanzenextrakten sondern auch Reiniger für die Sanitär-Keramik und sogar spezielle Hand-Reinigungs-Cremes enthalten die dreibasige Phosphorsäure, eine

mittelstarke Säure. In Lebensmitteln werden Phosphate beziehungsweise phosphorhaltige Substanzen als Zusatzstoffe verwendet (siehe Tabelle 1). Saure Phosphate sind ein klassischer Bestandteil von Backpulvern. In Schmelzkäse erfüllen Phosphate die Funktion von Schmelzsalzen. Phosphor kommt vor allem in Milch in Eiweißstoffen (Phosphoproteiden und Caseinen) vor. Sie haben die Aufgabe, das Austreten von Molke und Fett aus dem Käse zu verhindern und den Käse streichfähig zu erhalten. Allgemein werden durch den Zusatz von Phosphaten zu Lebensmitteln und auch Zahncremes (siehe Tabelle 2) deren kolloidchemische und physikalisch-chemische Eigenschaften beeinflusst.

Stärkephosphate gehören zu den modifizierten Stärken. Das Monostärkephosphat (E 1410), auch Neukomstärke genannt, ist ein Stärkeester. Er entsteht durch die trockene Umsetzung von nativer Stärke mit Alkaliphosphaten oder Phosphoroxitrichlorid POCl_3 bei 120 bis 170 °C. Charakteristisch für diese modifizierte Stärke ist eine verzögerte Quellung, eine nahezu konstante Viskosität bei längerem Erhitzen und auch eine besonders hohe Stabilität gegen Scherkräfte und Hydrolyse. Stärkephosphate werden auch in Backwaren, Trockensuppen und -soßen, Puddings, hitzesterilisierten Konserven, Margarine und auch als Schutzüberzüge für Trockenfrüchte verwendet.

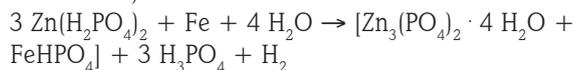
Phosphate als Düngemittel

Der größte Teil der weltweit gewonnenen „Phosphat-Erze“ (siehe oben) wird in der Düngemittel-Produktion verarbeitet. Ein organischer Phosphatdünger ist Guano (peruanisch: huanu = Mist). Die Vogelexkremente, die sich in Jahrtausenden, schon während der Eiszeit, auf den regenarmen Insel Perus und Chiles in großen Mengen angesammelt haben, enthalten etwa 20 bis 30 % leicht lösliches (das heißt pflanzenverfügbares) Calciumphosphat, außerdem 10-15 % an gebundenem organischen Stickstoff (Ammoniumsalzes der Harnbeziehungsweise Oxalsäure). Schon die Inkas haben Guano als Dünger genutzt, ein planmäßiger Abbau und eine weltweite Vermarktung begann um 1840. Bereits 1875 waren die Lager nahezu erschöpft. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts werden die vor allem Guano-erzeugenden Vögel, Peru-Kormorane, geschützt, so dass wieder Guanodünger entstehen. Sie werden in kleinen Mengen als Blumendünger angeboten.

Phosphate als Korrosions- und Flammenschutzmittel

Unter Phosphatieren versteht man die Behandlung von Metallen mit sauren Phosphat-haltigen Lösungen, um auf ihrer Oberfläche eine „Phosphat-Schicht“ zu erzeugen. Sie bietet allein noch keinen Schutz gegen Korrosion. Wegen ihrer Porosität ist ein zusätzliches Schutz durch Öl, Wachs oder Lack erforderlich. Phosphatierungsmittel bestehen zum Beispiel aus

Phosphorsäure und Zinkphosphaten, woraus sich für Eisen folgende Oberflächenreaktion als Gesamtreaktion ergibt (in eckigen Klammer die Zusammensetzung der Schicht):



Zu den Flammenschutzmitteln zählen auch Phosphate, die eine feuererstickende Wirkung haben. So sind die Zündhölzer mit Phosphaten imprägniert, die den thermischen Abbau des Lignins im Holz so lenken, dass die Verkohlung gefördert, die Entstehung brennbarer Gase jedoch verringert wird. Damit wird ein Nachglimmen nach dem Erlöschen der Flamme verhindert. Aus dem Feuerlöschmittel Ammoniumhydrogenphosphat entstehen in der Hitze Ammoniak (als flammenerstickendes Gas) und Phosphorsäure, die verkohlend wirkt.

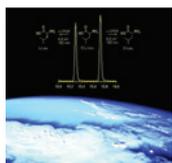
Tabelle 1: Phosphorsäure und Phosphate als Lebensmittel-Zusatzstoffe.

Bezeichnung	E-Nr.	Funktionen
Phosphorsäure	E 338	Säuerungsmittel
Phosphate:		
Natriumphosphate	E 339	Säureregulator
Kaliumphosphate	E 340	Stabilisator
Calciumphosphate	E 341	Schmelzsalz
Magnesiumphosphate	E 343	Schmelzsalz
Diphosphate	E 450	
Triphosphate	E 451	Antioxidationsmittel
Polyphosphate	E 452	
Stärkephosphate:		
Monostärkephosphat	E 1410	Verdickungsmittel
Distärkephosphat	E 1412	Stabilisator
Phosphatiertes Distärkephosphat	E 1413	Füllstoff
Acetyliertes Distärkephosphat	E 1414	Überzugsmittel

Tabelle 2: Phosphate in Zahncremes (Zahnweiß) Bezeichnungen nach dem INCI-System: international nomenclature cosmetic ingredient; engl. phosphate für Phosphat.

Bezeichnung	Formel
Natriummonofluorophosphate	Na_2FPO_4
Sodium Hexametaphosphate	$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$
Trisodiumphosphate	Na_3PO_4
Sodium Polyphosphate	$(\text{NaPO}_3)_x$
Tetrapotassiumpyrophosphate	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Tetrasodiumpyrophosphate	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Calciumpyrophosphate (auch Dicalcium Phosphate)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Pentasodiumtriphosphate	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Sodiumhexametaphosphate	$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$
Calciumglycerophosphate	$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{O-PO}(\text{OH})_2$

Verteilung von Razematen bei Aminosäuren im Weltall Einseitiger Abbau durch polarisierte Strahlung



Der Artikel zum Titelbild; siehe auch Umschlagseite 2: Stereochemie, und Umschlagseite 3: Aminosäuren und Peptide.

Der Synchrotron Lichtkanal SU-5 am Zentrum LURE, Orsay, Frankreich. Hier wurden Aminosäureproben bestrahlt, was eine Asymmetrie hervorrief. Das Polarimeter befindet sich in der Mitte der Abbildung (Abbildungen auf dieser Seite: Meierhenrich).



Ein internationales Wissenschaftler-Team hat jetzt einen weiteren Hinweis für die These vorgelegt, dass einer der Ursprünge des irdischen Lebens aus dem Weltraum stammt. Es hat in einem Experiment mit Aminosäuren herausgefunden, dass eine ungleiche Verteilung von rechts- und linkshändigen Aminosäuren bereits im interstellaren Raum entstehen kann.

Aminosäuren findet man in Proteinen nur in der linkshändigen Form. Zuckermoleküle finden nur in ihrer rechtshändigen Form Verwendung in der Desoxyribonukleinsäure DNS. Die grundlegende Frage ist bisher unbeantwortet: Wie hat die Biologie die linksförmigen Aminosäuren zur Konstruktion von Proteinen ausgewählt? War dies eine zufällige oder determinierte, d.h. vorherbestimmte Auswahl?

Das internationale Team von Wissenschaftlern unter deutsch-französischer Leitung hat den Ursprung dieser Asymmetrie nun bis in den Weltraum zurückverfolgt. Dr. Uwe Meierhenrich (Universität Bremen und Universität Nizza), Dr. Laurent Nahon (Synchrotron-Zentrum Soleil) und Dr. André Brack (CNRS-Orléans) vertreten die Meinung, dass der Ursprung der biomolekularen Asymmetrie infolge der Bestrahlung von Aminosäuren bereits im Weltraum stattfand. Während dieser Bestrahlung wer-

den – so die Vermutung – razemische Mischungen von Aminosäuren asymmetrisch. Um diese Hypothese zu testen, wurde die symmetrische Aminosäure Leucin zirkular polarisierter Strahlung im ultravioletten Bereich unterzogen. Zum ersten Mal wurde damit eine Aminosäure in fester Phase dieser Strahlung im Labor ausgesetzt, um Weltraumbedingungen zu simulieren.

Uwe Meierhenrich sagte, dass „der Durchbruch unserer intensiven Studien, an denen wir jahrelang oft Tag und Nacht arbeiteten, mit der Idee kam, Aminosäuren in fester Phase zu bestrahlen. Vorherige Experimente in Laboratorien der USA setzten Aminosäuren in flüssiger Phase ein, also als wässrige Lösung, was unter interstellaren Gesichtspunkten nicht als repräsentativ angesehen werden kann.“

Laurent Nahon, verantwortlich für den Lichtkanal SU5 im Synchrotron-Zentrum LURE (Orsay, Frankreich), wo das spezielle Licht generiert worden war, ist stolz auf die benutzten Instrumente: „Der Lichtkanal SU5 bietet uns weltweit die einzige Möglichkeit, zirkular polarisierte Strahlung im Vakuum-UV-Bereich mit hohem Strahlungsfluss unter kontrollierter Polarisation einzusetzen.“

Die Forscher setzten eine neue analytische Methode – die enantioselektive GC-MS-Analytik – ein, die es ihnen erlaubte, den selektiven Abbau der Linksform der Aminosäure Leucin nach Bestrahlung mit rechts zirkular polarisierter Strahlung zu beobachten. Ein hoher Enantiomerenüberschuss von 2,6 Prozent der Aminosäure Leucin wurde gemessen.

Die Ergebnisse haben weit reichende Konsequenzen zum Verständnis des Ursprungs des Lebens und dessen Evolution auf der Erde. So kann man mutmaßen, dass die biomolekulare Asymmetrie von Aminosäuren bereits im interstellaren Weltraum erzeugt worden war,



Das Modell eines Kometenausschnittes zeigt eine Anhäufung interstellarer Staubpartikel. Diese bestehen aus einem silikatischen Kern, der mit gelbem, organischem Material belegt ist.

lange vor dem Ursprung und der biologischen Evolution des Lebens auf der Erde. Später wurden die asymmetrischen Aminosäuren wohl via Mikrometeoriten und Kometen auf die Erde geliefert, wo sie den Ursprung des Lebens auslösten.

Simulation der Aminosäure-Entstehung im Weltall

Meierhenrich und sein Kollege Guillermo Muñoz Caro aus Leiden stellten drei Jahre zuvor bereits in einem Laborversuch die chemischen Vorgänge bei der Kometenentstehung nach. In einer Vakuum-Apparatur installierten sie einen Aluminiumblock, der mit flüssigem Helium auf zwölf Kelvin abgekühlt wurde. Der Apparat führten sie die einfachen chemischen Verbindungen zu, die in interstellaren Wolken vorkommen: Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Methanol. Gleichzeitig wurde mit einer UV-Quelle der Einfluss des Sonnenlichtes berücksichtigt, das chemische Verbindungen aufbrechen, aber auch zu neuen führen kann. Bei den Laborexperimenten gefroren die chemischen Verbindungen am Aluminiumblock als dünne Eisschichten.

Nach dem Auswärmen fanden die Forscher in diesen Eisschich-

ten 16 verschiedene Aminosäuren, von denen einige zum Stoffwechsel des Menschen gehören. Damit hatte man einen ersten Hinweis für den Zusammenhang zwischen den chemischen Prozessen im Weltraum und dem Entstehen von irdischem Leben gefunden.

Diaminosäuren im Meteoriten

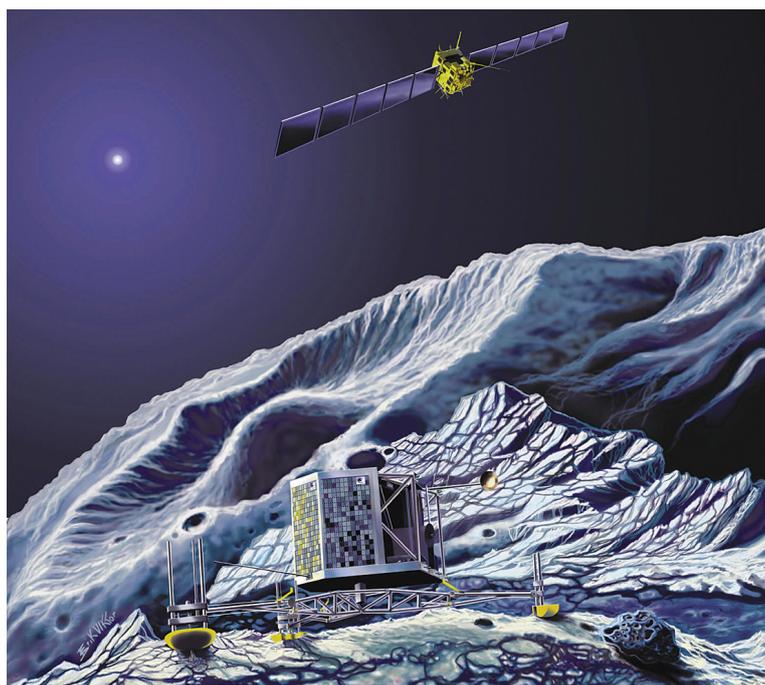
Im vergangenen Jahr konnte Meierhenrich zusammen mit Wolfram Thiemann von der Universität Bremen überraschenderweise eine zweite Klasse von Aminosäuren in Meteoriten nachweisen. Es war schon länger bekannt, dass die „normalen“ Aminosäuren wie Alanin oder Glycin in Meteoriten vorkommen können. Bei den 2004 gefundenen handelt es sich jedoch um Aminosäuren mit einer zusätzlichen Aminofunktion, den Diaminosäuren. Derartigen Diaminosäuren wird eine zentrale Funktion in der Entstehung des Lebens bei der chemischen Evolution des genetischen Materials zugesprochen: Molekularbiologische Untersuchungen legen nahe, dass sich in der chemischen Evolution vor der DNA die RNA ausbildete, und diese wiederum aus der PNA, einer peptidischen Nukleinsäure, hervorging. Das Rückgrad der PNA ist aus Diaminosäuren

aufgebaut. Die Ergebnisse der Bremer Wissenschaftler legen nahe, dass in dem von ihnen unter Reinstraumbedingungen untersuchten Murchison-Meteoriten, der 1969 über Australien niederging uns als unverändert durch irdische Einflüsse gilt, die molekularen Bausteine des vermutlich ersten genetischen Materials, der PNA vorkommen.

Bislang konnte diese faszinierende Klasse von Aminosäuren nicht in Meteoritenproben nachgewiesen werden. Der Grund: Zur Analyse von Meteoritenproben setzte man in der Regel Kapillartrennsäulen von 30 bis 50 Meter Länge ein. Diese Säulen sind zu lang, um Diaminosäuren eluieren zu können. Die Bremer Wissenschaftler nutzten eine kurze zwölf Meter lange Säule.

Solch eine Analytik-Ausstattung findet sich auch in der Kometensonde „Rosetta“. Sie wurde im vergangenen Jahr am 2. März gestartet. Nach einer langen Weltraumreise soll sie 2014 den rund vier Kilometer großen und 25 Lichtminuten – der dreifachen Entfernung Erde-Sonne – entfernten Kometen Churyumov-Gerasimenko erreichen, auf ihm landen und nach Spuren von Lebensbausteinen suchen – mit der Technik aus Bremen. *RK*

Rosetta-Orbiter und Lander nach dem Landemanöver (Simulation: ESA).



Proteine, Gene und Hormone

Infektionen mit Antibiotika-resistenten Krankheitserregern auf Intensivstationen nehmen zu. *Corynebacterium jeikeium*, ein harmloser bakterieller Bewohner der menschlichen Haut, kann dort schwere Infektionserkrankungen hervorrufen. Wissenschaftler der Universität Bielefeld entschlüsselten die Erbinformation von *Corynebacterium jeikeium* K411. Das Genom besteht aus einem ringförmigen Chromosom mit nur 2462499 Basenbausteinen, die insgesamt 2104 Gene kodieren. Die Studie liefert erstmals Einblicke in die Mechanismen, die zur Multiresistenz und Pathogenität beitragen.

Dendritische Zellen entstehen aus blutbildenden Stammzellen im Knochenmark. Sie nehmen Mikroben oder auch Tumorzellen auf, zerkleinern sie und präsentieren die Bruchstücke auf ihrer Oberfläche als Antigen. Wissenschaftler der Medizinischen Hochschule Hannover (MHH) entdeckten den Faktor Gfi1, der die Reifung dendritischer Zellen steuert. Wenn Gfi1 fehlt, entstehen „nur“ Makrophagen, die zwar fremde Stoffe aufnehmen, sie aber nicht präsentieren können, um damit T-Zellen zu stimulieren.

Multiresistente Staphylococcus aureus (MRSA) Bakterien können Lungenentzündungen, Wundinfektionen und Septikämien verursachen. Präventionsstrategien setzen ein Screening voraus. Dafür haben Wissenschaftler des Robert Koch-Instituts ein PCR-Verfahren entwickelt, das in einem Schritt sowohl das Resistenzgen tragende Element als auch die Spezies-spezifische chromosomale Region nachweist. Benötigt wird lediglich ein Schleimhautabstrich.

Die Chemoresistenz einiger Krebszellen kann durch eine Veränderung der an der Apoptose beteiligten Kontrollmoleküle entstehen. In der Folge scheitert eine zytostatische Therapie. Nun entschlüsselten Forscher der Medizinischen Universitätsklinik Heidelberg und des Deutschen Krebsforschungszentrums molekulare Mechanismen, über die das zelleigene Protein Tap63alpha die Apoptose auslöst. Das Protein, das zur Familie der p53-Proteine gehört, macht die Zelle für eine Chemotherapie empfänglicher und eröffnet damit neue Möglichkeiten, die Resistenz gegenüber einer medikamentösen Behandlung zu überwinden.

Die Wirkungsweise von Insulin wird intensiv erforscht, weil vor allem Insulin-ähnlichen Molekülen wie beispielsweise den IGFs (insulin-like growth factors, Insulin-ähnliche Wachstumsfaktoren) eine bedeutende Rolle in der Kontrolle des Wachstums und daher auch in der Krebsentstehung zukommt. Insulin und IGF benutzen die gleiche Signal-übertragungskette in den Zellkern, um in den Zielzellen die gewünschte Antwort auszulösen. Forscher der Universität Zürich haben in der Fruchtfliege *Drosophila* ein neues Gen namens Susi (Suppressor of Signaling by Insulin) entdeckt, das dem Insulin-Signal entgegen wirkt und so das Wachstum der Fliege bremsen kann.

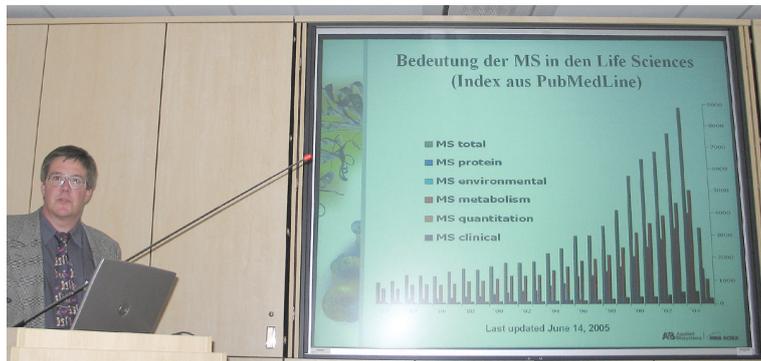
Erste Europa-Vorstellung des 4800-MS von Applied Biosystems Eine zehnfach erhöhte Empfindlichkeit

Anfang Juli stellte Applied Biosystems europaweit erstmals in Darmstadt ein neues Massenspektrometer für Protein-Biomarker-Arbeitsabläufe vor. Es soll gegenüber bisherigen Geräten eine zehnfache Empfindlichkeit aufweisen.

Der Grund dafür liegt in einer neuartigen Time of flight-Optik („TOF/TOF“), kombiniert mit einem speziellen Axiallaser. Er erhöht die Anzahl der in den Ionenpfad gelenkten Ionen. Das 4800 MALDI TOF/TOF genannte Gerät ist voll auf automatisierte Analysenabläufe ausgerichtet. Ein Gerät hat die Kapazität, etwa 10 000 Proben pro Tag aus standardisierten Mikrotiterplatten auszuwerten.

Wie Dr. Volker Kruff, Anwendungsmanager Proteomics bei Applied Biosystems in Darmstadt, erläuterte, trifft das Gerät damit genau den Bedarf der rapide anwachsenden Untersuchungen in dem Bereich, wie er anhand der Veröffentlichungszahlen verdeutlichte.

Das 4800 hat eine vertikale Strahlführung und erreicht dadurch die stattliche Höhe von 2,40 Metern.

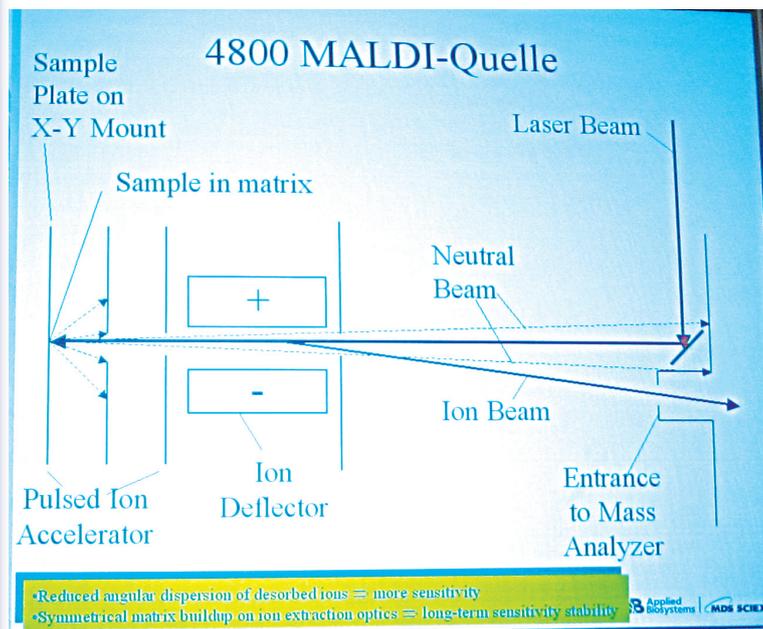


Volker Kruff (oben) zeigt die Bedeutung der Massenspektroskopie in den Lebenswissenschaften anhand der Veröffentlichungen seit 1982. Tony Hardware (unten) berichtet von europaweitem Interesse an dem neuen Gerät (Fotos: Kickuth).

Der Preis des Gerätes liegt nach Angaben von Tony Hardware, European Marketing Manager von Applied Biosystems, bei weniger als einer halben Millionen Euro, abhängig natürlich von der Ausstattung. Anfang Juli waren nach seinen Angaben bereits sechs Geräte in Europa verkauft, nur rund einen Monat nach der Markteinführung. Durch den hohen Durchsatz des Gerätes sinkt für die Anwender der Preis pro Probe erheblich. RK



Der axial in dem Partikelfeld laufende Laserstrahl ist mit verantwortlich für die erheblich gesteigerte Empfindlichkeit des neuen Gerätes.



Hinweise für die nächsten 100 Jahre

Jürgen Kässer: *Ratio oder wohin gehen wir*; 240 Seiten, Vohodi Verlag e.K., Dieckholzen 2005; ISBN 3-938721-00-6; 12,80 Euro.

„Ein Buch, das zeigt, welche Entwicklungslinien unsere Zukunft in den nächsten hundert Jahren bestimmen werden... zeigt, dass es uns noch viel schlechter gehen wird, wenn wir nicht umdenken... sagt, was zu tun ist, damit es mit uns wieder bergauf geht“, so der Autor, theoretischer Physiker und ehemaliger Manager in der Autoradio-Entwicklung, auf der hinteren Umschlagseite zum Buchinhalt. Das ist ein starker Tobak von Versprechen, klingt überheblich.

Das Buch zeigt jedoch sachlich auf, welches Produktpotenzial in der Computer- und Automatisierungstechnik liegt und wie Gentechnik uns beeinflussen kann. Es beschreibt damit zwei grundlegende Entwicklungen, die die Wirtschaft und das Sozialgefüge massiv beeinflussen. Eine Wirtschaftssimulation von drei fiktiven Inseln, bei denen ihre Ökonomie und ihr Sozialwesen – Wirtschaftsgrundlage ist Waldholz – durch den Übergang von der Axtarbeit zur Sägetechnik durcheinander gewirbelt wird, zeigt verständlich das Zusammenspiel verschiedener Kräfte, die auch unsere Gesellschaft betreffen.

Die entsprechenden Parallelen zieht der Autor dann. Eine wichtige Folgerung: Es kommt nicht drauf an, dass möglichst viele Menschen Arbeit haben. Wichtig sei, dass möglichst viele Menschen ein gutes Einkommen

haben; Billiglohnjobs, Teilzeitjobs u.ä. würden die Spirale der wirtschaftlichen Talfahrt nur verstärken. Detailliert erläutert er auch die Schwächen des Steuersystems. Im letzten Teil des Buches geht er auf die Europa- und Weltpolitik ein, zeigt auch die Achillesferse der Supermacht USA.

Alle Darstellungen und Thesen sind detailliert unterlegt mit Zahlen und Fakten. Der Autor hinterfragt auch kritisch den Standpunkt, die Stärke und die Anfälligkeit heutiger Lehrmeinungen, die aus gesellschaftlichen Zwängen geborene Schwierigkeit, neue Wege zu betreten.

Das Buch ist ein unbedingtes „Muss“ für alle, die versuchen, sich unvoreingenommen ein Bild über die treibenden Kräfte in unserer Gesellschaft zu machen. Sicherlich ist der eine oder andere Aspekt diskussionswürdig – und soll es auch sein. Entscheidend ist, wenn ich den Autor richtig interpretiere, dass man den Mut hat, einen Weg außerhalb ausgetretener Pfade zu finden. Hinweise für Wege dieser Art gibt es durchaus; man darf sich nur nicht blenden lassen und muss bewusst mit Fakten und Entwicklungen umgehen.

Das Buch ist so geschrieben, dass es auch im Unterrichtsbereich von Gymnasien verwendet werden kann. Erfreulicher Weise unterstützt der Preis einen solchen Einsatz. *Rolf Kickuth*



Hochleistungsteilchen für die Biomagnetische Trenntechnologie

Polymer Laboratories bringt eine neue Reihe von wirtschaftlichen Hochleistungs-Teilchen für biomagnetische Trennungen zu Anwendungsbereichen in den Bio-Wissenschaften auf den Markt.

LodeStars sind superparamagnetische Beads höchster Qualität, speziell konzipiert als magnetische Plattform für Applikationen in der Diagnostik und den Biowissenschaften. PLs' patentierte Technologie und geschützte Herstellungsverfahren haben copolymeren Mikroteilchen mit einer mikrokristallinen, gleichmäßig innerhalb der Perlen verteilten Eisenoxid-Komponente geschaffen. In einem angelegten Magnetfeld bewegen sich die Perlen schnell, aber da kein permanenter Magnetismus induziert wird, dispergieren die LodeStars, sobald das Feld entfernt wird.

LodeStars sind ausgelegt als Festphase bei manuellen und automatisierten Bio-Proben, für die Isolation und Bearbeitung von Targets bei biologischen Proben, zum Beispiel Zellen, Proteinen, Nukleinsäuren und bei anderen Molekülen. Spezielle Bio-Moleküle wie Antikörper, Streptavidin, Lektine, DNA-bindende Proteine werden an die Perlenoberfläche gekoppelt. Bei Bio-Proben wird dadurch bestimmt, welcher Analyt gemessen, und bei Separationen, welche Komponente eines komplexen biologischen Gemisches abgetrennt wird. LodeStars-Produkte verfügen über Applikationspotential in weiten Bereichen der Forschung, Diagnostik und Therapeutik, ebenso wie zur Entwicklung neuer Produkte in der Molekular-Medizin.

Polymer Laboratories GmbH
64293 Darmstadt
Tel 06151 860690
Fax 06151 860670
www.polymerlabs.com



Null Toleranz für Legionellen

Der Schutz vor Legionellen gehört zu den vordringlichen Pflichten



Mit dem Legio Zon System in den Abmessungen 65 x 55 x 31 cm werden bis zu 5 g Chlordioxid pro Stunde produziert und volumen-proportional dosiert. Betreiber von Trinkwasser-Leitungsnetzen in kleineren und mittleren öffentlichen Einrichtungen erfüllen damit effizient ihre Pflicht zum sicheren Schutz vor Legionellen.

der Betreiber von Trinkwasser-netzen in Krankenhäusern, Alten- und Pflegeheimen, in Hotels oder Sportstätten.

Zur Behandlung großer Wassermengen sind Chlordioxidanlagen der Reihe Bello Zon von ProMinent die erste Wahl. Speziell für kleine und mittlere Trinkwassernetze hingegen wurde die Chlordioxidanlage Legio Zon von ProMinent, mit einer Leistung bis zu 5 g/h, entwickelt. Eine der Stärken des Produkts besteht in der hohen Stabilität der erzeugten ClO_2 -Lösung. Dadurch eignet sich das System auch für den diskontinuierlichen Betrieb. In Verbindung mit einem Wassermesser ist eine präzise volumenproportionale Dosierung des Desinfektionsmittels gewährleistet. Die Einstellung der geplanten Dosierkonzentration nimmt der Anwender bequem per Menütasten vor. Weitere Pluspunkte sind die automatische Meldung, dass beziehungsweise wann die nächste Wartung fällig ist und der automa-

tische Wiederanlauf nach Netzausfall. Betriebsüberwachungs- und Servicefunktionen, zum Beispiel der Zähler für die Betriebsstunden oder die erzeugte ClO_2 -Menge sowie menügeführte Betriebs-, Spül- und Servicefunktionen runden das System ab.

Mit Legio Zon ist ein noch höherer Sicherheitsstandard gegeben als in den DVGW-Arbeitsblättern W 224 und 624 vorgeschrieben. Zubehör wie Chemikalien, Auffangwanne, eine korrosionsbeständige Dosierstelle und die Messtechnik Dulcometer DIC zur Online-Überwachung der Grenzwerte für Chlordioxid und Chlorit vervollständigen die Anlage. Damit verfügt der Nutzer über das komplette System zur Legionellenbekämpfung aus einer Hand.

ProMinent
69123 Heidelberg,
Tel 06221 842 209
Fax 06221 842 432
www.prominent.de

Im Verteilersystem Montierte Miniatur-Drehventile

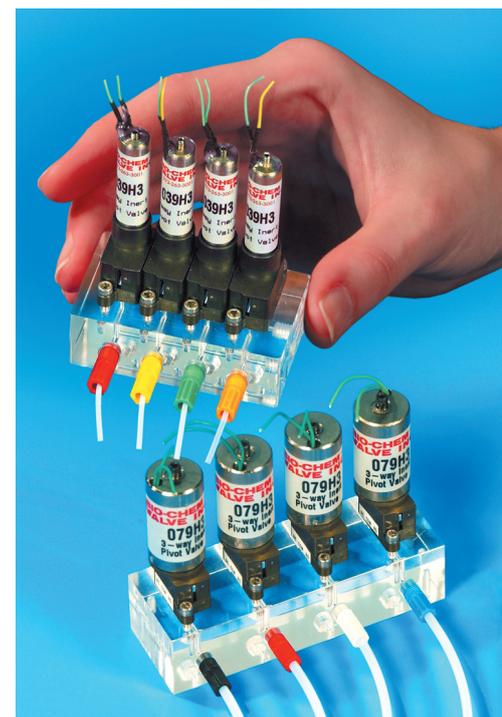
Flow-Control-Spezialist Bio-Chem Valve hat eine kompaktere Version seines inerten Magnet-Drehventils, mit dem hochreine oder aggressive Flüssigkeiten dosiert werden können, auf den Markt gebracht. Das im Verteilersystem montierte Magnet-Drehventil der Baureihe 039H ist in Europa über Omnifit erhältlich. Es hat die gleiche Bodenfläche wie die Baureihe 079H, kann aber dank des kleineren Magneten direkt Seite an Seite montiert werden, wodurch die Abmessungen von Mitte zu Mitte von 22,2 mm auf 12,7 mm verringert werden.

Das Ventil wird in 2- und 3-Wege-Konfigurationen angeboten und kann in einem Verteilersystem montiert werden. Da die Bodenfläche aller Ventile gleich ist, können die Ventile leicht und in kürzester Zeit in jeder gewünschten Konfi-

guration installiert werden. Die präzise, doppelte Drehmembran-Mechanik des Ventils gewährleistet ein niedriges Innenvolumen und minimiert ein Mitreißen während des präzisen Mischens oder der Dosierung.

Das Drehventil ist als Standard- oder maßgeschneidertes Produkt für spezifische Anwendungen erhältlich. Benetzte Materialoptionen sind EPDM, Viton oder Perfluorelastomere für die Membran und PPS, PEEK oder Tefzel für den Ventilkörper. Für das Ventil bietet Bio-Chem Valve auch maßgeschneiderte Verteilersysteme an.

Omnifit Ltd
Cambridge, CB1 3HD
Tel +44 (0)1223 416642
Fax +44 (0)1223 416787
www.omnifit.com



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

Ilse Beetz

Mikroanalytisches Laboratorium
Postfach 1104, D-96301 Kronach
Industriestr. 10, D-96317 Kronach
Tel. 09261 2426, Fax 09261 92376

ARBEITSSCHUTZARTIKEL



Carl Roth GmbH + Co.

Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

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

GERBU

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

DEUTERIUMLAMPEN



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

DICHTUNGSSCHEIBEN AUS GUMMI MIT AUFVULKANISierter PTFE-FOLIE

GUMMI WÖHLEKE GmbH

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

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR



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

GEFRIERTROCKNER

Zirbus technology

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

GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN



Martin Christ GmbH

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



Steris GmbH

Kalscheurer Str. 92
D-50354 Hürth/Germany
Tel. 02233 6999-0
Fax 02233 6999-10

HOHLKATHODENLAMPEN



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

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



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

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
www.koettermann.com, info@koettermann.de

Wesemann GmbH & Co. KG

Postfach 1461, D-28848 Syke
Tel. 04242 594-0, Fax 04242 594-222
<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

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

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

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

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**
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

REINIGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS



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

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



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

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**
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

VAKUUMKONZENTRATOREN

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

HINWEIS FÜR DIE FREUNDE DES CLB-COMICS: IN DER AUGUST-CLB GREIFEN WIR DAS THEMA „EVOLUTION“ AUF. DIESES THEMA BIETET EINE GUTE GRUNDLAGE AUCH FÜR EINEN ZWEISEITIGEN COMIC. DAHER VERÖFFENTLICHEN WIR IN DIESER CLB WIEDER EINMAL AUF BEIDEN INNEREN UMSCHLAGESEITEN „CLB -GESCHICHTE“. BIS BALD GRÜßEN FIONA SCHRÖDINGER (UND SCHRÖDINGERS KATZE), DR. HUBERT OBERMEIER UND DAS AA-TEAM DR. ANDY SUMMACUM UND ALICE WONDERLAND.



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

Strukturaufklärung von Peptiden

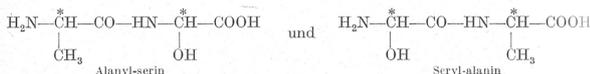
Von P. Lanz, Basel/Schweiz

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

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

Isomeriemöglichkeiten bei Peptiden

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Setzen wir z. B. folgende einfache Bedingung fest:

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

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

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

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

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

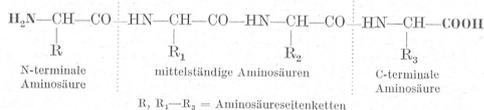
F. Sanger und Mitarbeiter haben auf diesem Gebiet mit der Strukturaufklärung des Insulins Pionierarbeit geleistet und damit auch den Weg gewiesen, wie die Konstitution solch komplizierter Naturstoffe zu entziffern ist²⁾.

Nomenklatur

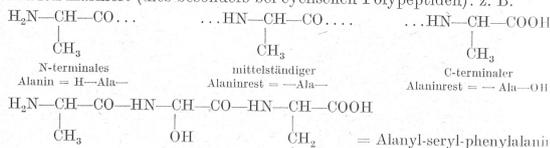
Ein Polypeptid besteht aus zahlreichen Aminosäuremolekülen, die unter sich amidartig über sogenannte Peptidbindungen verknüpft sind. Das folgende Formelschema zeigt, daß eine Peptidkette auf der einen Seite mit einer Carboxyl- und auf der anderen Seite mit einer Aminogruppe endet. Diejenige Aminosäure,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

²⁾ F. Sanger und E. O. P. Thompson, Biochem. J. 52, 111 [1952]; 53, 353, 366 [1953]; — F. Sanger, Nature [London] 171, 1025 [1953]; — H. Brown, F. Sanger und R. Kisti, Biochem. J. 60, 541, 556 [1955].

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



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



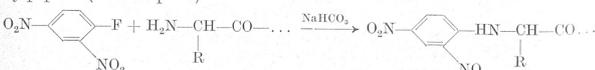
Abkürzung: H—Ala → Ser → Phe—OH

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



Markierung der N-terminalen Aminosäure

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



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

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

Zu dem Artikel über Peptide im Weltall S. 244:

Peptide sind aus Aminosäuren aufgebaut. Der Autor, der im Jahre 1957 über die Strukturaufklärung von Peptiden berichtete, wäre Berichten über die heutigen Möglichkeiten dazu wohl nur mit Unglauben begegnet. Seine grundlegenden Auszüge zur Struktur einfacher Peptide ergänzen jedoch den Artikel auf den Seiten 244 und 245. Dort wird ja über Forschungen berichtet, die Dipeptide als eine mögliche Grundstruktur für die Entstehung replikationsfähiger Moleküle erscheinen lassen.

Peptide bestehen aus relativ kurzen Aminosäureketten mit maximal etwa 100 Aminosäuren. Längere Aminosäureketten nennt man Proteine. Der Unterschied zwischen Peptiden und Proteinen liegt also allein in der Größe. Die Grenze ist unscharf und willkürlich. Oligopeptide enthalten bis zu zehn Aminosäuren (dabei Dipeptide zwei, Tripeptide drei Aminosäuren); Polypeptide enthalten mehr als zehn Aminosäuren. Da die Grenze zu Proteinen unscharf ist, kennt die Literatur auch Makropeptide mit mehr als 100 Aminosäuren.

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für nur 87 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem MEMORY-Teil (Firmenabos nach Staffelpreis; siehe www.clb.de).

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

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

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

Umsonst gibt es das Buch, wenn Sie unser

Preisrätsel auf Seite 241

richtig lösen und mit etwas Glück an der Verlosung von zehn Büchern teilnehmen!

Ein CLB-Abo und das CLB-Buch sind auch ideale Geschenke für den Nachwuchs in Ausbildung als Biologie- oder Chemielaborant/in bzw. als Teilnehmer/in eines naturwissenschaftlichen Bachelor-Studiengangs!

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 87 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 12,80 Euro, Ausland: 23,20 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, 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

Alles Repetito – oder was???

fragt der Bachelor den Laboranten



Maren Bulmahn • Rolf Kickuth