

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung

- Marine Naturstoffe
- Blausäure
- Bambus
- Thallium-Analytik
- Tübinger Schlosslaboratorium
- Jugend forscht: Theoretische Chemie
- Pflanzenfarbstoffe

08 - 09 / 2009

D 2046 E

Ab Seite 288 liest man in dieser CLB etwas über Atomabsorptionsspektrophotometrie. Grundlegendes dazu berichtete die CLB im Februar 1963.

Chemie FÜR LABOR UND BETRIEB
Eine verständliche Monatsschrift

Nr. 2 Frankfurt a. M., Februar 1963 14. Jahrgang

Absorptions-Flammenphotometrie

von Prof. Dr. Roland Herrmann
Laboratorium für Med.-Physik an d. Univ.-Hautklinik Giessen

Bei der Analyse der Alkali- und Erdalkalielemente sowie einiger weiterer Elemente bedient man sich mit Vorteil der Emissions-Flammenphotometrie, über die wir in dieser Zeitschrift schon früher einige Male berichtet haben (4, 5). Über dieses bekannte Analysenverfahren gibt es inzwischen einige zusammenfassende Lehrbücher, auf die wir verweisen (6, 11). Durch die Arbeiten von Alkemade (1, 2), Walsh (12, 13), Russels (10) und anderen ist seit etwa 1953—1957 ein neuer Zweig der Flammenphotometrie, die Absorptions-Flammenphotometrie für die analytische Praxis entstanden. Über die Grundlagen dieses Verfahrens wollen wir hier referieren. Die Bedeutung dieses neuen Zweiges der Flammenphotometrie liegt darin, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, eine Reihe weiterer Elemente einfach, schnell und sicher zu analysieren.

Das Prinzip der Absorptions-Flammenphotometrie

Aus didaktischen Gründen möchten wir zunächst das Prinzip der Emissionsspektroskopie bzw. der Emissions-Flammenphotometrie noch einmal kurz darstellen, um daran anknüpfend das Prinzip der Atomabsorption zu erläutern. Jedes freie Atom hat auf Grund seines Atombaus die Fähigkeit, nach vorangegangener Energieaufnahme bestimmte Energien quantenhaft zu emittieren. Man stellt sich unter Verwendung des bekannten Atommodells von Bohr vor, daß bei einem Emissionsakt ein äußeres (Leucht-) Elektron von einer „angeregten“, d. h. energiereicheren Bahn, auf eine tiefer liegende, d. h. kernnähere Bahn, unter Energieabgabe hinunterfällt. In der Flammenphotometrie wird dies, nach der Emission eines Quants, im allgemeinen die kernächste Bahn des Leuchtelektrons sein. Man spricht dann von einem nicht mehr angeregten (neutralen) Atom oder einem Atom im Grundzustand. Da zu den einzelnen Bahnen einer bestimmten Atomart ganz bestimmte Energien gehören, kann man Atome mit Hilfe ihrer Spektrallinien identifizieren: Zu jedem Sprung von einer zu anderen Bahn bzw. zu jeder Energiedifferenz ΔE gehört nämlich eine bestimmte Frequenz ν ($\Delta E = h \cdot \nu$) bzw. Wellenlänge λ ($c = \lambda \cdot \nu$) der emittierten Strahlung; h ist die Planck'sche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit. Im übrigen ist die Emissionsintensität dieser Strahlung bei gleicher Temperatur der Zahl N der eingebrachten Atome in die Flamme, also der Atomkonzentra-

46 Absorptions-Flammenphotometrie

tion proportional. Diese Emissionsvorgänge sind die Grundlage der Emissions-Flammenphotometrie und auch anderer Emissionsverfahren. Betrachtet man nun die vorhergehende Energieaufnahme des gleichen (Leucht-) Elektrons: als es von der Grundbahn auf die höhere Bahn (höhere Energiestufe) angehoben wurde, „verschwand“ eine Energiemenge, die genauso groß ist, wie die nachher bei der Emission ausgestrahlte. Genauer gesagt: bei der „Anregung“ eines Atoms wird die in Form von Strahlung von außen zugeführte Energie in Form von Anregungsenergie für kurze Zeit im Atom gespeichert. Diese gespeicherte Energie wird dann in anderer Form, z. B. als Schwingungs- bzw. Wärmeenergie, bei Zusammenstoßen mit Flammen-Atomen oder Molekülen an die Umgebung abgegeben, oder es tritt wieder Emission auf, aber meist in anderer Richtung als die der einfallenden Primärstrahlung. Bei dieser Energieabgabe kehrt das Atom in den Grundzustand zurück. Diese Absorption von Strahlungsenergie durch freie gasförmige Atome im Grundzustand ist Grundlage der (Atom-) Absorptions-Flammenphotometrie. Auch hier gilt wieder, daß jede Atomart nur ganz bestimmte Energiequanten (bestimmte Frequenzen bzw. Wellenlängen) absorbieren kann; die Größe der Extinktion ist der Zahl der absorbierenden Atome proportional. Man beachte, daß die eben geschilderten Emissions- und Absorptionsvorgänge untrennbar miteinander verknüpft sind und daß die emittierten Frequenzen die gleichen wie die absorbierten sind. Trotzdem kann man durch geeignete Versuchsanordnungen erreichen, daß man vornehmlich den einen oder anderen Effekt beobachtet. Wir sprechen dann von der Emissions- bzw. Absorptions-Flammenphotometrie.

Geschichtliches

Absorptionsvorgänge durch freie Atome sind seit mehr als 100 Jahren, wenn auch anfangs mit unzureichender Deutung, beobachtet worden. Man denke an die Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum, wo Atome in den kälteren Außenteilen der Chromosphäre das von den heißeren Innenteilen der Sonne ausgehende kontinuierliche Licht absorbieren. Diese Absorptionslinien liegen im Spektrum an der gleichen Stelle wie die Emissionslinien der gleichen Atomart. Das wurde schon sehr früh von Fraunhofer am Beispiel der gelben Na-Linie in der Flamme bzw. der Linie D im Sonnenspektrum gefunden, ohne daß er daraus weitere Schlüsse zog. Ein Vorläufer der analytischen Anwendung der Atomabsorptionsmethode sei erwähnt: Man kann freie Hg-Atome, z. B. als Verunreinigung in der Laboratoriumsluft, mit Hilfe ihrer Fähigkeit, die Strahlung 254 nm einer Hg-Lampe zu absorbieren, quantitativ erfassen. Untersuchungen dieser Art gehen auf die Vorarbeiten von Wood (1909—1916) zurück. Die Anfänge der eigentlichen Absorptions-Flammenphotometrie begegnen uns erst bei den eingangs genannten Autoren, d. h. in den Jahren 1953—1957.

47

Absorptions-Flammenphotometrie

Inzwischen ist dieses Gebiet zu einer Spezialwissenschaft angewachsen. Es gibt schon viele praktische Anwendungsbeispiele in den verschiedensten Disziplinen, wie Chemie, Pharmazie, Metallographie, Geologie, Landwirtschaft, Medizin usw. (3).

Prinzipielle Meßanordnung

Ein Flammenphotometer für Atomabsorptionsuntersuchungen unterscheidet sich bei oberflächlicher Betrachtung nur wenig von einem Flammenphotometer für Emissionsuntersuchungen. Die zu analysierende Lösung wird mit Hilfe eines Preßluftstrahles in einem Zerstäuber vernebelt. Dieses Aerosol + Luftgemisch wird mit einem Brenngas, meist Leuchtgas oder Propan, gemischt. Das Gemisch brennt oberhalb eines Brenners (s. Abb. 1). In der Flamme verdampfen die Tröpfchen der Analysesubstanz, und es entstehen freie Atome. Durch diesen Atomdampf in der Flamme schickt man nun die Strahlung einer Gasentladungslampe oder besser noch einer Hohlkathodenlampe, die vornehmlich die zu absorbierende Strahlung, d. h. die Grundlinien des zu untersuchenden Elementes, emittieren. Diese, aber auch nur diese Strahlung wird, je nach der Atomkonzentration in der Flamme, mehr oder weniger geschwächt. Die Schwächung wird photoelektrisch, z. B. mit Hilfe von Photozellen mit Sekundärelektronenvervielfachung (Multiplier) in der üblichen Art gemessen. Durch Aufnahme einer „Eichkurve“ an Lösungen bekannter Konzentration läßt sich dieses Verfahren, ähnlich wie das Emissionsverfahren, eichen. Um unerwünschte Einflüsse anderer Strahlung auf das Absorptionsmeßergebnis auszuschalten, setzt man zwischen Flamme und Strahlungsempfänger einen Monochromator oder ein optisches Filter, das vornehmlich nur die zu messende Strahlung durchläßt, Fremdstrahlung aber weitgehend unterdrückt. Ein Beispiel für ein handelsübliches Gerät mit einem Monochromator zeigt Abb. 2.

Zur weiteren Erläuterung der prinzipiellen Meßanordnung sei noch ein Vergleich zu Absorptionsanalysen in Lösungen angeführt: Die Gasentladungslampe bzw. die Hohlkathodenlampe entspricht der Glühlampe bzw. der Wasserstofflampe bei der Absorptionsanalyse an Lösungen in Küvetten. Die Flamme mit ihren freien Atomen entspricht der Küvette, während die übrigen optisch-elektronischen Bauteile in beiden Fällen die gleichen sind. Man kann also vor ein normales Spektralphotometer ein Zusatzgerät setzen, das aus Hohlkathoden-

Abb. 1 Prinzipielle Meßanordnung für flammenphotometrische Absorptionsuntersuchungen. Der Meßstrahl geht von links nach rechts.

48 Absorptions-Flammenphotometrie

lampe, bzw. Gasentladungslampe, Zerstäuber, Brenner und Flamme mit Zubehör für die Regelung der Gas- und Luftzufuhr besteht. Dann hat man im Prinzip eine Meßanordnung für die Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen. Bei der Konstruktion eines solchen Zusatzgerätes ist zu beachten, daß die einzelnen Bauteile, wie Zerstäuber, Brenner usw., den bei Absorptionsmessungen spezifischen Aufgaben gerecht werden müssen. Diese Bauteile müssen sich also doch von denen eines Gerätes für Emissionsuntersuchungen unterscheiden. Davon soll im folgenden gesprochen werden.

Die Teile der Apparatur

Gasentladungslampen und Hohlkathodenlampen: Für jedes zu analysierende Element benötigt man eine Gasentladungs- oder eine Hohlkathodenlampe, die gegeneinander austauschbar sein müssen. Gasentladungslampen sind für folgende analytisch interessante Elemente erhältlich: Cd, Cs, Hg, K, Na, Rb, Tl und Zn. Dies sind im wesentlichen die leicht verdampfenden Metalle. Hohlkathodenlampen gibt es für folgende weiteren Elemente: Ag, Au, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Rh, Sr und Zn. Alle diese Lampen emittieren ein Linienspektrum des jeweiligen Elementes, aber auch Fremdlinien von Verunreinigungen oder aus dem Füllgas (Neon, Argon u. ä.). Sowohl die Gasentladungslampen als auch die Hohlkathodenlampen benötigen ein besonderes Stromversorgungsgerät, das Netzspannungsschwankungen weitgehend eliminiert und die erforderlichen Wechsel- bzw. Gleichspannungen geeigneter Belastbarkeit zur Verfügung stellt. Man braucht je ein Netzgerät für die Gasentladungs- und die Hohlkathodenlampen. Die Stromstärke der letztgenannten Lampen läßt sich am Netzgerät einstellen. Die gewählte Stromstärke beeinflusst die spektralen Intensitäten und die erreichbaren analytischen Nachweisgrenzen, aber auch die Lebensdauer der Lampe, doch sind die Nachweisgrenzen keineswegs der Stromstärke proportional. Zerstäuber und Zerstäuberkammer sollen so ausgewählt werden, daß sie zu dem optimalen Gasdurchsatz des Brenners (gemessen in l/min) passen, und daß man in dem Brenngas-Luft-Gemisch möglichst hohe und gleichbleibende Aerosolkonzentrationen bei geringem Flüssigkeitsverbrauch erreicht. Wir haben an anderer Stelle über die dabei zu berücksichtigenden Gesichtspunkte ausführlich berichtet (7, 8). Der Brenner. In den meisten Fällen wird es zweckmäßig sein, einen Brenner zu verwenden, der für Flammen mit niedrigen Temperaturen, z. B. für Leuchtgas-Luft- bzw. Propan-Luft-Flammen, ausgelegt ist. Die niedrigeren Temperaturen sind aus folgenden Gründen meist empfehlenswert:

- a) Eine höhere Temperatur würde das Auftreten von Emissionen (u. U. auch Ionisationen) begünstigen, was bei der Durchführung von Absorptionsanalysen unerwünscht ist.

Fortsetzung auf Umschlagseite 3

Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

die vorliegende Doppelausgabe der CLB ist die Zweite dieses Jahres, und auch 2010 wird es zwei Doppelausgaben geben. Damit schließen wir uns dem Trend an, Ferienabschnitte im Sommer bzw. um Weihnachten und Neujahr herum zu berücksichtigen. Andererseits gibt es der CLB die Möglichkeit, auch etwas umfangreicher auf Themen einzugehen.



In dieser Ausgabe trifft das insbesondere auf die herausragende Arbeit über Blausäure zu. Wiederum fesselt hier Prof. Viktor Obendrauf mit der Darstellung ausgetüftelter Mikroexperimente.

Ebenso konnten wir einen Jungforscher-Artikel ins Heft nehmen. In langer Tradition veröffentlicht die CLB ja herausragende Beiträge des Wettbewerbs „Jugend forscht“, die typischerweise relativ lang sind und daher auch schon mal in zwei Teilen abgedruckt wurden. Wie Sie aber ab Seite 308 sehen werden, ging das diesmal nicht, ohne Gefahr zu laufen, den Überblick vollständig zu verlieren ;-) Lassen Sie sich dennoch nicht von den Formeln abschrecken, sondern tauchen Sie – mit Kenntnissen der Oberstufen-Mathematik – in den Artikel ein. Er ist in weiten Teilen eine Einführung in Theoretische Chemie, wie sie schon seit den 60er Jahren gelehrt wird, damals natürlich noch mit sehr eingeschränkten Möglichkeiten, dies am Computer nachzuvollziehen. Weil die Methoden der Theoretischen Chemie nach wie vor nach hoher Rechenleistung dürsten macht der Jungforscher Peter Pinski hier Vorschläge für Optimierungen der Methoden. Damit gewann er den 1. Preis des diesjährigen Bundeswettbewerbs Chemie bei „Jugend forscht“.

Die Theoretische Chemie ermöglicht mit ihren Berechnungen von der atomaren Ebene heraus, Zugang zu Zuständen und Strukturen der Materie zu finden, die aufgrund extremer Bedingungen in Laboratorien nicht zu erreichen sind (siehe das Beispiel „Eisen-Schwefel-Welt-Szenario“ am Ende des Artikels).

Von Bausteinen ausgehend – wenn auch nicht von Atomen, sondern von Nukleinsäuren – ermöglicht die Synthetische Biologie ebenso bislang nicht Erreichbares: Kleinste sich selbst replizierende Moleküle, Bioproduktionen durch baukastenartiges Zusammenfügen einzelner Stoffwechselfunktionen etc. Mit einem Positionspapier von DFG, acatech und Leopoldina zu Synthetischer Biologie (s.S. M52-M53) soll diesem jungen Forschungszweig jetzt ermöglicht werden, gangbare Forschungswege zu finden. Sich damit auch an die breite Öffentlichkeit zu wenden ist wegen der ungeahnten Entwicklungsmöglichkeiten sicher richtig. Bleibt zu hoffen, dass man die sich ergebenden Chancen positiv aufgreift und nicht die auch vorhandenen Risiken dazu verwendet, die Forschungen weitgehend zu verhindern. Hier ist fortwährende Aufklärungsarbeit gefragt, der sich auch die CLB wie gewohnt stellen wird.

Leider Tatsache: Die Ausgaben für Bildung sind in Deutschland niedriger als für die staatliche Verwaltung. Nur 3,9 Prozent des Bruttoinlandsprodukts (BIP) werden in Schulen und Kindertagesstätten investiert. Damit liegt Deutschland im EU-Durchschnitt auf dem vorletzten Platz! Mehr Geld fließt in die öffentliche Verwaltung, so eine Studie des Instituts der deutschen Wirtschaft in Köln. 5,6 Prozent des BIP gehen jährlich da hinein! In absoluten Zahlen: Das BIP lag 2008 bei rund 2500 Milliarden Euro – Deutschland zahlte für seine Bürokratie letztes Jahr also rund 140 Milliarden Euro. Für Bildung waren es nur etwa 98 Milliarden Euro. Da muss sich etwas ändern...

Ihr

INHALT

Aufsätze

Thallium-Messung mittels Atomabsorptionsspektralphotometrie (AAS) Probleme bei den Analysenverfahren	288
Marine Naturstoffe als Quelle pharmakologisch aktiver Substanzen Heilmittel aus den Weltmeeren	296
Jugend Forscht 2009: Theoretische Chemie Polarisation, Charge-Transfer und semiempirische molekulare Simulationen	308
Von Apfelkern bis Zyklon B: Monographisches zu HCN und KCN Sparkling Cyanide – Blausäure	322
Bambus Das Riesengras der Regenwälder	340
Über 80 Jahre vor der DNA-Strukturaufklärung durch Watson/Crick/Wilkins: Die Entdeckung der DNA im Tübinger Schlosslaboratorium	348
Pflanzenchemie im Experiment, Teil 5: Pflanzenfarbstoffe Erntezeit – Obst und Gemüse von grün bis rot	352

Rubriken

Editorial	281
Impressum	283
F & E im Bild	283
Unternehmen	284
Personalia	287
Aktuelles Ereignis	356
11. Businessplan-Wettbewerb „Science4Life“: Die Biotechnik dominierte Aktuelles Ereignis	358
17. Mittelstandswettbewerb „Top 100“: 2/3 Gewinn durch Innovation der letzten 3 Jahre	
Forschung und Technik	360
Umfeld Wissenschaft	362
Literatur	363
Neue Produkte	365
Bezugsquellenverzeichnis	367



Zum Titelbild:
Das Bild ist eine Einstimmung auf das Thema „Heilmittel aus den Weltmeeren“ ab Seite 296. Es zeigt eine Weichkoralle der Art *Xenia*, einer Gattung von Oktokorallen (Foto: Kickuth).

CLB-Memory

5-Euro-Business-Wettbewerb Erster Platz für „Kleines Leuchtlabor“	M49
Mikroskopie in Forschung und Lehre Fluoreszenzmikroskopie mit integriertem Dunkelraum	M50
Positionspapier von DFG, acatech und Leopoldina zu Synthetischer Biologie Dialog suchen – großes Potenzial nutzen	M52
Mikrowellentechnik in der Chemie Vorteilhaft für Analyse und Synthese	M54
Der Westerwald hält auch für Chemiestudenten Ziele bereit Siegener Chemiker im Zentrum der Keramik	M55
Metallurgie Mehrere richtige Antworten sind möglich	M56

Es muss nicht Metall und Kunststoff sein: Strukturen, wie sie das Bild rechts zeigt, lassen sich auch durchaus mit DNA-Molekülen herstellen, entsprechend klein natürlich. Als Medium für Konstruktionen im Nanobereich hat DNA zwei Vorteile: Sie ist ein Werkstoff, nicht nur robust und zugleich flexibel, sondern auch programmierbar. Ausgenutzt wird dabei die Fähigkeit der Selbstorganisation der DNA, etwa die, sich zu Bündeln zusammenzufinden. Dazu kommt ein gezieltes Einfügen und Herausnehmen von Basenpaaren. Letztere geben in solchen Bündeln die gewünschte Windung oder Krümmung vor. Forscher der TU München um Hendrik Dietz und der Harvard University können nicht nur festlegen ob die Windung rechts oder linksherum erfolgen soll, sondern sie können die entstehenden Formen präzise und quantitativ kontrollieren und erreichen extrem enge Krümmungsradien von sechs Nanometern. Geschaffen wurden bereits Zahnräder oder gebogene Rohre und Kapseln, ebenso eine kugelförmige Gerüstkonstruktion mit nur 50 Nanometer Durchmesser. Dabei hilft eine graphische Software, bestimmte Design-Konzepte in die nötige DNA-Programmierung zu übersetzen (Foto: TU München).



Alles DNA – oder?

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:
Prof. Dr. Dr. U. Fitzner, Ratingen
Prof. Dr. K. Kleinermanns, Düsseldorf
Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß, Duisburg,
Prof. Dr. J. Schram, Krefeld
Prof. Dr. Georg Schwedt, Bonn
Dr. Wolfgang Schulz, Stuttgart
Prof. Dr. G. Werner, Leipzig.

Redaktion:
Rolf Kickuth (RK, verantwortlich;
E-Mail: kickuth@clb.de),
Dr. Christiane Soigné-Stark
(CS, E-Mail: stark@clb.de).

Ständige Mitarbeiter:
Dr. Maren Bulmahn, Bensheim;
Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, Hanau;
Dr. Mechthild Kässer, Diekhofen;
PD Dr. Röbbke Wünschiers, Quedlinburg.

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

Abonnentenbetreuung:
Natalia Bajramovic
E-Mail: service@clb.de

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

CLB erscheint monatlich.
© 2009 Agentur und Verlag Rubikon
Rolf Kickuth

Bezugspreise:
CLB Chemie in Labor und Biotechnik
mit der Beilage „CLB-MEMORY“. Einzelheft – außerhalb des Abonnements – 11,00 Euro, im persönlichen Abonnement jährlich 100,00 Euro zuzüglich Versandkosten; ermäßigter Preis für Schüler, Studenten und Auszubildende (nur gegen Vorlage der Bescheinigung) jährlich 76,45 Euro zuzüglich Versandkosten, inkl. 7% MWSt. Ausland sowie Firmen- bzw. Bibliothekenabonnements auf Anfrage. Bezug durch den Buchhandel und den Verlag. Das Abonnement verlängert sich jeweils um ein weiteres Jahr, falls nicht 8 Wochen vor Ende des Bezugsjahres Kündigung erfolgt.

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

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

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

Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar.

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

ISSN 0943-6677



NACHRICHTEN & NOTIZEN

Die **Lanxess AG** und der südkoreanische Reifenhersteller Hankook Tire haben mit einem weiteren großvolumigen Fünfjahresvertrag ihre Zusammenarbeit bekräftigt. LANXESS wird Hankook Tire von 2010 bis 2014 mit Butylkautschuk beliefern. Der Leverkusener Spezialchemie-Konzern will außerdem bei der Produktion von synthetischen Kautschuken ab dem 1. Dezember 2009 weltweit auf DAE-Öle verzichten. Zur Versorgung mit Alternativprodukten wird man mit dem schwedischen Ölhersteller Nynas eine strategische Partnerschaft eingehen.

Bayer CropScience erweitert seine weltweite F&E im Bereich Saatgut und Pflanzeigenschaften um einen Schwerpunkt auf Getreide. Dazu haben das Unternehmen und die Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), Australiens nationale Forschungsorganisation, eine langfristige Allianz vereinbart. CSIRO gehört zu den weltweit führenden Institutionen bei der Entwicklung neuer Weizensorten

Immatics biotechnologies GmbH hat zwei wichtige Patente zur Zusammensetzung des Produktkandidaten IMA901 (in Phase-II-Studie an Patienten mit Nierenzellkarzinom) erhalten. Das erste Patent schützt Peptide, die den Kern der pharmazeutischen Zusammensetzung von IMA901 bilden. Das zweite Patent erstreckt sich auf zusätzliche HLA-Klasse-II-Peptide.

Roche und Google.org haben vor kurzem ein gemeinsames Projekt zur Entwicklung eines multidisziplinären Überwachungs-, Forschungs- und Reaktionssystems für Virenstämme gestartet. Dieses System soll dabei helfen, neu auftretende Infektionskrankheiten in Ostafrika vorzusagen oder zu verhindern.

Thermo Fisher Scientific Inc. und Netzsch-Gerätebau GmbH beginnen jetzt eine Vertriebskooperation in den Bereichen Thermische Analyse und Rheologie. Die beiden Partner werden sich vorerst in Deutschland auf die Polymerindustrie konzentrieren.

Bayer Schering Pharma hat gegen eine Vorauszahlung von 31 Millionen Euro einen exklusiven Liefer- und Vertriebsvertrag mit dem polnischen Insulinproduzenten Bioton S.A. und dessen Tochtergesellschaft SciGen, Singapur, geschlossen. Damit baut Bayer das Produktportfolio für Diabetes-Patienten aus.

Schott Pharmaceutical Packaging baut sein Geschäft in Südamerika mit der Geschäftsübernahme des Marktführers Medical Glass S.A. und Diesca S.A. in Argentinien aus. Jetzt treten die beiden Unternehmen unter dem Namen Schott Envases Argentina S.A. auf.

Novasep will Henogen kaufen, einen Auftragshersteller, der Bioverfahrensentwicklung und Biotechnologie vom Gen bis zur Lieferung klinischer Produkte anbietet. Mit diesem Schritt ergänzt Novasep sein umfassendes Downstream-Processing (DSP) Angebot um eine marktführende Palette von Kompetenzen und Dienstleistungen im Upstream-Processing (USP). Henogens Spezialität sind Expressionswerkzeuge.

Nikkiso übernimmt Leonberger Lewa

Zusammen 600 Mio. Euro Umsatz

Die Leonberger Lewa GmbH wurde jetzt durch die japanische Nikkiso Co., Ltd. übernommen. Der Kaufvertrag steht noch unter dem Vorbehalt der Zustimmung des Bundeskartellamts.

Nikkiso wurde 1953 gegründet und wuchs beständig vom Pumpenimporteur zu einem weltweit agierenden Hightechunternehmen, das in Europa durch Medizintechnik – speziell im Bereich Dialysetechnik – bekannt wurde. Auf den asiatischen Märkten werden neben Präzisionspumpen für die chemische Industrie und Wasseraufbereitungsanlagen für Kraftwerke auch CFRP-Produkte (Verbundstoffe auf Kohlefaserbasis) für die Flugzeugindustrie hergestellt. Ferner werden durch Produktionsanlagen in Japan, den USA, China, Taiwan, Thailand und Vietnam über die reine Vertriebsstruktur hinaus auch Erleich-

terungen für den Marktzugang in die wichtigsten außereuropäischen Zielregionen sichergestellt. Die börsennotierte Nikkiso setzt mit 3843 Mitarbeitern weltweit ca. 548 Mio. Euro um, wovon rund 165 Mio. Euro auf den Pumpenbereich entfallen.

Die Lewa GmbH entwickelt, produziert und vertreibt seit ihrer Gründung im Jahr 1952 in Leonberg Dosier- und Prozess-Membranpumpen sowie darauf basierende Systeme. Diese technisch anspruchsvollen Produkte erfreuen sich weltweit hoher Akzeptanz und sind aus prozesskritischen und sicherheitsrelevanten Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Marktschwerpunkte sind die chemische Industrie, die pharmazeutische Industrie sowie zuletzt vor allem die Öl- und Gasindustrie. Die rund 730 Lewa-Mitarbeiter erzielten 2008 einen Umsatz von knapp 145 Mio. Euro.

Zellbiologe gründet Firma für zellfreie Produkte

Amedix für Wundregeneration

Der Zellbiologe Dr. Thomas Graeve hat in Esslingen die Amedix GmbH gegründet. Das Unternehmen entwickelt und produziert künftig auf der Basis von tierischem Kollagen innovative zellfreie Medizinprodukte beispielsweise für die Wundregeneration und den Wiederaufbau degenerierten Weichteilgewebes.

Graeve will sich zunächst auf die Regeneration der Haut konzentrieren: „Zur Behandlung tiefer Wunden haben wir bei Amedix das Wissen und die Technologien, um Membranen, Vliese und Schäume bzw. Schwämme aus Kollagen zur Substitution von Wundgewebe sowie

Trägermaterialien für Zellen der oberen Hautschicht herzustellen.“ Möglichst bald sollen Lösungen für den Zahn- und Kieferbereich gefunden werden, hier wird man vor allem an einem Gel aus komprimiertem Kollagen arbeiten, mit dem sich degenerierte Kieferstrukturen nach Zahnausfall behandeln lassen. Graeve kann sich aber auch vorstellen, Medizinprodukte für die rekonstruktive Chirurgie zu entwickeln. Dazu zählen vor allem Lösungen für den Aufbau von Hautdefekten, wie sie beispielsweise durch Tumore verursacht werden.

Bereits nächstes Jahr sollen die ersten Produkte auf den Markt kommen.

Fusionen und Übernahmen in der Pharmaindustrie

Konsequenz ist eine höhere Verhandlungsmacht

Das Bild der Pharmaindustrie der letzten zehn Jahre ist geprägt durch eine Flut an Fusionen und Übernahmen. Diese Entwicklung hat nun in der ersten Jahreshälfte 2009 nochmals neue Dimensionen angenommen, da die Konsolidierung durch vier Mega-Deals erheblich vorangetrieben wurde. Dass dieser jüngste Trend schnell mit der allgemeinen Wirtschaftskrise und der damit einhergehenden Kreditknappheit in Verbindung gebracht wird, liegt auf der Hand. Und doch ist dies sicherlich nicht der einzige Faktor, der hier eine Rolle spielt.

Gerade auf die Pharmariesen hat sich der Druck in den letzten Jahren immer weiter verstärkt, und ihr Wert ist zusehends gesunken. Dafür ist nicht zuletzt der traditionelle Kampf an unterschiedlichen Fronten verantwortlich, den die Unternehmen führen müssen, und der häufig nicht von Erfolg gekrönt ist. Dabei geht es u.a. um den auslaufenden Patentschutz für Blockbuster-Medikamente, regulatorische Hürden, den Wettbewerb mit Generika-Herstellern, ineffiziente Ressourcennutzung oder austrocknende Produkt-Pipelines infolge geringer F&E-Aktivitäten. Vor diesem Hintergrund war die jüngste Wirtschaftskrise dann quasi nur noch der letzte Auslöser für Fusionen und Übernahmen im großen Stil.

„Attraktivste Übernahmeziele sind nach wie vor Pharmafirmen mit aussichtsreichen Wirkstoffentwicklungspipelines und geringem Risiko für auslaufende Patente,“ so lautet die Einschätzung von Senior Research Analyst S. Priyan von Frost & Sullivan. Diese beiden Kriterien spielten beispielsweise die Hauptrolle bei der Übernahme von Schering-Plough durch Merck & Co.: Schering-Plough,

deren Portfolio hauptsächlich aus biologischen Präparaten besteht, verfügt derzeit über 18 Phase-III-Medikamente, und ihre wichtigsten Patente laufen noch lange nicht aus.

Die wahre Motivation für derartige Fusionen bleibt jedoch unklar, da sich damit in der Vergangenheit keine substantziellen Steigerungen der F&E-Aktivitäten erzielen ließen. Zudem ist abzusehen, dass solche Mega-Deals weitere M&As nach sich ziehen werden, da einige der Nicht-Kernbereiche der akquirierten Firmen wieder ausgliedert werden müssen. So veräußerte beispielsweise Sanofi nach dem Merger mit Aventis die Rechte am Krebsmittel Campto an Pfizer und die Rechte an den Thrombosemitteln Arixtra und Fraxiparine an GlaxoSmithKline.

Eine deutliche Konsequenz dieser raschen Konsolidierung in der Pharmaindustrie ist die höhere Verhandlungsmacht der Großunternehmen gegenüber den Versicherungen und Regierungen. Folglich ist damit zu rechnen, dass jeder neue Schritt in diese Richtung zu einer zusätzlichen Stärkung des Pharmakartells und damit zu einer weiteren Entmachtung der Patienten führen dürfte. Gopinathan geht davon aus, dass die Pharmariesen momentan ihre Finanzkraft für weitere Superdeals überprüfen, wobei weitere Aktivitäten vor allem von BMS, AstraZeneca, Sanofi-Aventis, GSK, Novartis und J&J ausgehen dürften.

Modell biologische Blockbuster

Neben dem starken Konsolidierungstrend zeichnet sich in der Branche noch eine weitere Entwicklung ab: die zunehmende Fokussierung der Pharmagiganten auf das Thema Biotech. „Nichebusters“, also auf kleine Zielmärkte ausgerichtete Medikamente, spielen laut Frost & Sullivan auch

zukünftig keine so große Rolle. Viel wahrscheinlicher ist hier eine Schwerpunktverlagerung von kleinmolekularen auf biologische Blockbuster. Medikamente wie Rituxan, Avastin oder Enbrel haben das Potenzial biologischer Blockbuster bereits unter Beweis gestellt. In großen Wachstumsmärkten wie Onkologie, Autoimmunerkrankungen oder ZNS hat man die immensen Chancen für Biologika bereits erkannt, was zu einer Intensivierung der F&E-Aktivitäten in diesen Bereichen geführt hat.

Die Herstellung und Kommerzialisierung von Biosimilars (bioähnlichen Produkten) ist im Vergleich zu kleinmolekularen generischen Medikamenten relativ aufwändig, wodurch sich die Bedrohung durch Generika verringert. Weitere wichtige Argumente für den Zusammenschluss mit Biologika-Herstellern sind der Mehrwert, der sich aus den neuartigen Technologien und dem Pool an wissenschaftlichen Fachkräften ergibt, sowie das interessante Produktportfolio dieser Firmen.

In jüngster Vergangenheit waren in der Pharma-Biotech-Arena M&A-Aktivitäten unterschiedlichen Umfangs zu beobachten. Aktuelle Beispiele für das große Interesse der Pharma-Akteure sind die Übernahme von MedImmune durch AstraZeneca, von Organon Biosciences durch Schering-Plough, von Scios durch Johnson & Johnson, von Serenex & CovX durch Pfizer, von Domanis durch GSK, von NovaCardia, Abmaxis, GlycoFi & Sirna Therapeutics durch Merck & Co., von Mirus Bio Corporation durch Roche sowie der Kauf der restlichen 44 Prozent der Roche-Tochter Genentech durch den Mutterkonzern.

Parallel zum großen Schwung an neuen Fusionen und Übernahmen im Biotech-Sektor werden bereits

bestehende Partnerschaften und Allianzen mit Biotech-Firmen durch direkte Akquisitionen weiter verfestigt. So hatte beispielsweise Merck & Co. vor der Übernahme von GlycoFi bereits eine Partnerschaft etabliert, und Genzyme hatte vor der Akquisition durch Bioenvision gemeinsam mit diesem Unternehmen ein Krebsmedikament entwickelt. Ebenso verfügten AstraZeneca und Pfizer im Vorfeld der jeweiligen Übernahmen über Lizenzvereinbarungen mit Cambridge Antibody bzw. mit Meridica.

Der Vorteil solcher Umwandlungen von Allianzen in Akquisitionen ist die kulturelle Kompatibilität,“ meint Gopinathan. „Und die beim Käufer bereits vorhandenen Kenntnisse über Produkte und Strukturen beim Übernahmekandidaten bilden eine gute Grundlage für die künftige Zusammenarbeit.“ Daraus lässt sich schließen, dass Biotech-Unternehmen mit bestehenden Allianzen und Lizenzvereinbarungen willkommene Akquisitionsziele sind, wobei vor allem letzteres Kriterium in Zeiten knapper Kredite immer mehr an Bedeutung gewinnt. Gleichzeitig hat die Kreditklemme bei vielen Biotech-Firmen zu einem Wertverfall von rund 30 Prozent geführt, was gerade kleine und mittelständische Unternehmen zum leichten Übernahmeziel macht, da diese zudem unter Schuldenlasten und einem Mangel an Neuemissionen leiden.

„Neben weiteren Fusionen und Übernahmen im Pharma-Biotech-Bereich ist in den nächsten Jahren auch mit einer Vielzahl an M&A-Deals zwischen einzelnen Biotech-Unternehmen zu rechnen“, Gopinathan weiter. „Das liegt vor allem am potenziellen Markteintritt von Biogenerika/Biosimilars, aber auch an der Notwendigkeit großer Biotech-Firmen, durch neue Produkte und den Ausbau ihrer Produktlinien ihre Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten.“ So verschaffte sich beispielsweise Genzyme durch die Übernah-

me von AnorMED Zugang zum Stammzellentransplantationsprodukt Mozobil. Amgen erweiterte durch die Akquisition von Ilypsa & Alantos Pharmaceuticals ihr Portfolio um die Bereiche Nierenerkrankungen, Diabetes und Entzündungskrankheiten. Gilead Sciences übernahm Myogen, um auf deren Blutdrucksenker zugreifen zu können, und auch die jüngste Akquisition von CV Therapeutics durch Gilead Sciences für 1,40 Milliarden US-Dollar macht das große Interesse großer Biotech-Firmen an Mega-M&As deutlich. Und dennoch gibt es eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass Biotech-Riesen wie Gilead Sciences, Biogen-Idec, Celgene oder Genzyme wiederum von Pharmagiganten geschluckt werden.

Nachhaltiges Geschäftsmodell für Biotech

Angesichts des fortschreitenden Trends zur Übernahme von Biotech-Firmen, die über Produkte im Früh- oder Spätstadium der klinischen Entwicklung verfügen, scheinen für kleinere und mittlere Biotech-Unternehmen kaum Möglichkeiten zu bestehen, sich nach dem Vorbild von Amgen oder Biogen-Idec zu voll integrierten Playern zu entwickeln. Außerdem gilt die Akquisition bei Risikokapitalgebern, über die sich die meisten Start-ups in der Biotech-Branche finanzieren, als rentable Exit-Strategie.

Ironischerweise gelingt dem Management vieler Biotech-Unternehmen jedoch kein profitabler Exit. Folglich ist es gerade für mittelständische Biotech-Firmen unerlässlich, dass ihr Management über das entsprechende Know-how für einen rechtzeitigen Ausstieg verfügt.

So konnte beispielsweise Immunex aufgrund von Schwierigkeiten in der Produktion kein Kapital aus seinem Lead-Produkt Enbrel schlagen und wurde schließlich an Amgen verkauft, die über das erforderliche Produktions-Know-how verfügte. Ähnlich gelang es ICOS nicht, den Umsatz

mit Cialis zu steigern, und musste dafür auf die Marketing-Erfahrung von Eli Lilly zurückgreifen. Aktuelle Beispiele für erfolgreiche Exits sind MedImmune und CV Therapeutics, die für 15,6 Milliarden US-Dollar von AstraZeneca bzw. für 1,4 Milliarden US-Dollar von Gilead Sciences übernommen wurden.

Möglicherweise sollte das Management kleiner Biotech-Unternehmen also den Geschäftsstrategien von MedImmune und CV Therapeutics folgen und weniger denen von Amgen oder Genzyme. Dennoch darf nicht übersehen werden, dass es aufgrund ihrer flexiblen und von unternehmerischem Denken geprägten Arbeitskultur gerade den kleinen, forschungsbasierten Biotech-Firmen gelingt, wissenschaftliche Top-Talente zu gewinnen. Daher würde jeder Versuch, solche Mitarbeiter quasi gewaltsam in ein rein gewinnorientiertes multinationales Pharmaunternehmen zu integrieren, zu ihrer Demoralisierung und letztlich Demotivierung führen. Stattdessen sollten Pharmakonzerne einmal akquirierte Biotech-Firmen als unabhängige Geschäftseinheiten mit Schwerpunkt Forschung weiterführen und lediglich für die Vermarktung der resultierenden Produkte zuständig zeichnen.

Über die aufgezeigten Trends hinaus ist mit einer zunehmenden M&A-Aktivität zwischen vertikalen Märkten zu rechnen. So dürfte zum Beispiel die Verlagerung auf personalisierte Medizin dazu führen, dass Diagnostikunternehmen ihr Augenmerk verstärkt auf molekulare Biomarker und Genomik richten.

Gopinathans abschließendes Fazit: „Die Pharmaindustrie sollte die Gelegenheit nutzen, weitere kleinere und mittelständische Biotech-Firmen zu übernehmen, statt sich auf Mega-Deals mit großer Außenwirkung zu konzentrieren. Davon würde nicht nur die angeschlagene Biotech-Branche profitieren, sondern letztlich auch der Pharmamarkt.“

BERND KRAFT GMBH Seit dem 01. Juli ergänzt Claude E. Kröll die Geschäftsführung der Bernd Kraft GmbH. Er verantwortet zukünftig den kaufmännischen Bereich. Kröll hat damit die Nachfolge von Sabine Kraft, der Tochter des Gründers, angetreten, die zum 31. Dezember 2008 aus persönlichen Gründen aus dem Unternehmen ausgeschieden ist.



Kröll

BÜCHI Frank Hartmann ist neuer Geschäftsführer bei der Büchi-Labortechnik GmbH in Essen. Ab 1. Juli 2009 ist er für die geschäftlichen Aktivitäten in Deutschland und in den Niederlanden verantwortlich. Seit mehr als fünfzehn Jahren hat Frank Hartmann Erfahrung im Verkauf und Marketing von instrumenteller Analytik und Laborprodukten. Hartmann folgt auf **Dr. Jochen Knecht**, der seit 2003 in dieser Funktion tätig war und in die Geschäftsleitung des Schweizer Stammhauses wechselt, um dort den NIR-Bereich zu führen.



Hartmann

DFG Matthias Kleiner wurde für weitere drei Jahre an der Spitze der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wiedergewählt. Der 54-jährige Professor für Umformtechnik und Leichtbau ist seit 2007 Präsident von Deutschlands zentraler Forschungsförderorganisation und der erste Ingenieurwissenschaftler in diesem Amt. Seine zweite Amtszeit beginnt am 1. Januar 2010. Die DFG wählte gleichzeitig eine weitere Vizepräsidentin: Die Dresdener Entwicklungsgenetikerin und Leibniz-Preisträgerin Professor **Elisabeth Knust**. Sie übernimmt im Bereich Biologie das Vizepräsidentenamt von Jörg Hinrich Hacker, der nach sechsjähriger Amtszeit turnusgemäß ausscheidet.



Gräter



Kleiner



Knust



Vogt

DKG Jürgen Gunther (52), Mitarbeiter des Spezialchemie-Konzerns Lanxess AG, ist neuer Vorstandsvorsitzender der Deutschen Kautschuk Gesellschaft (DKG). Die Mitgliederversammlung wählte Gunther, der bereits zuvor dem Vorstand angehörte,



Pfirrmann

jetzt zum Nachfolger des bisherigen Vorsitzenden, Thomas Barth von der Freudenberg New Technologies KG. Gunther, der diese Tätigkeit nun bis 2012 wahrnehmen wird, kennt das internationale Polymergeschäft seit mehr als 35 Jahren.

EML Dr. Frauke Gräter ist seit dem 15. Juli Leiterin der neu eingerichteten Forschungsgruppe „Molecular Biomechanics“ am Heidelberger Forschungsinstitut EML Research. Die 32-jährige Chemikerin leitete seit 2007 eine Nachwuchsforschergruppe, die an der Chinese Academy of Sciences in Schanghai, einem Partnerinstitut der Max-Planck-Gesellschaft, und der Universität Heidelberg angesiedelt war. Die neue Forschungsgruppe bei EML Research wird zehn Mitarbeiter umfassen, sechs davon kommen von Schanghai an den Neckar.

HRK Dr. Thomas Kathöfer hat jetzt das Amt des Hochschulrektorenkonferenz- (HRK)-Generalsekretärs angetreten. Der promovierte Wirtschaftsingenieur hat zuletzt das Präsidialamt der Technischen Universität Berlin geleitet. Er hat sowohl als Wissenschaftler langjährige Erfahrungen gesammelt als auch in verschiedenen Leitungspositionen des Hochschulmanagements gearbeitet.

SARTORIUS Der Aufsichtsrat der Sartorius AG hat **Reinhard Vogt (53)** und **Jörg Pfirrmann (36)** mit sofortiger Wirkung zu neuen Mitgliedern des Vorstands berufen. Dr. Günther Maaz, der im September 60 Jahre alt wird, wird sein Amt als Vorstand der Sartorius AG beenden. Dr. Joachim Kreuzburg (44) bleibt Vorstandsvorsitzender.

THIEME Am 1. Juli hat **Dr. Manfred Köhl** als neuer Programmleiter die Verantwortung für das deutschsprachige Chemielexikon Römpp übernommen. Der 36-jährige Chemiker wird die Enzyklopädie inhaltlich weiter entwickeln.

EHRUNGEN

Michael Reth erhält den **Schering-Plough Forschungspreis**. Der Sprecher des Exzellenzclusters „bios“ wird für seine Forschung an Signalprozessen von Immunzellen ausgezeichnet. Die Europäische Föderation der Immunwissenschaftler („European Federation of Immunological Societies“, EFIS) vergibt zum zweiten Mal den „EFIS-Schering-Plough European Immunology Prize“ für bedeutende Entdeckungen auf dem Gebiet der Immunforschung. Der mit 50 000 Euro dotierte europäische Immunologie-Preis wird alle drei Jahre verliehen.

Die Gottlieb Daimler- und Karl Benz-Stiftung hat die Ingenieurin **Dr.-Ing. Katharina Fischer**, die an der Leibniz Universität Hannover ihre Doktorarbeit geschrieben hat, mit dem erstmalig ausgezeichneten **Bertha-Benz-Preis** ausgezeichnet. Die 30-Jährige hat den mit 10 000 Euro dotierten Frauen-Preis für ihre Forschung zur Verbesserung der Lebensdauer von oxidkeramischen Brennstoffzellen erhalten. Für ihre Dissertation wurde die zweifache Mutter im Oktober 2008 „mit Auszeichnung“ promoviert.

Der Göttinger Physiker **Stefan Hell** (46), Direktor am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, erhält den mit 50 000 Euro dotierten **Otto-Hahn-Preis** für die Entwicklung der „STED-Mikroskopie“. Dieses Verfahren überwindet die Auflösungsgrenze der klassischen Lichtmikroskopie und macht winzigste Strukturen im Inneren lebender Zellen sichtbar. Der alle zwei Jahre verliehene Otto-Hahn-Preis, der gemeinsam getragen wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker, der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Stadt Frankfurt, ist einer der höchst dotierten Wissenschaftspreise hierzulande.

Probleme bei den Analysenverfahren

Im Bereich der Abwasser-, Boden- und Abfallanalytik gehört das Element Thallium zu den Elementen, deren Vorkommen in Umweltmatrices (glücklicherweise) äußerst selten ist.

Ordnungszahl	81
Atommasse	204,383
Schmelzpunkt	303,5 °C
Siedepunkt	1457 °C
Dichte	11,85 g/cm ³

Einen einzigen, anschaulichen Kontakt mit diesem Element hatte der Verfasser dieses Artikels im Laufe seiner Ausbildung. Während die Mehrzahl der Mitschüler und Mitschülerinnen ihr Praktikantenentgelt für die gängigen Dinge im Leben eines damals 18-20-jährigen Jugendlichen ausgaben, verwendete einer der Mitschüler einen nicht geringen Anteil seines Einkommens, um exotische Chemikalien zu kaufen, gelegentlich auch zu verschenken. Auf diesem Weg kam der Verfasser dieses Artikels damals in den Besitz eines kleinen Stückes metallischen Thalliums.

Eigenschaften

Thallium ist ein weiches Schwermetall, dessen weißglänzende Oberfläche an der Luft zu Tl(I)-Oxid und Tl(III)-Oxid oxidiert wird. Nach Ullmann's Encyclopedia sollte das Metall deshalb unter Petroleum, Glycerin oder entgastem Wasser aufbewahrt werden.

Der Autor

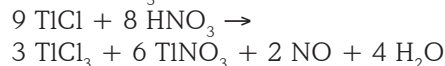
Der Autor ist Experte in Wasseranalytik und der Redaktion bekannt. Um unseren fachkundigen Lesern die Möglichkeit zu bieten, unvoreingenommen von seinem Arbeitsumfeld die hier geschilderte Problematik der Thallium-Analytik zu bewerten, will der Autor ungenannt bleiben. Er und die Redaktion würden sich freuen, wenn es zu diesem Beitrag ggf. auch in der CLB eine Diskussion über die Analysenproblematik gibt.

Tl(I)-Verbindungen zeigen in ihrem Reaktionsverhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit Natrium und Kalium: Tl₂SO₄, Tl₂CO₃ und TlOH sind leicht wasserlöslich; aber auch eine gewisse Ähnlichkeit mit Silber: TlCl, Tl₂S und TlJ sind in Wasser schwerlöslich.

Löslichkeit von TlCl in Wasser:

15,6°C: 0,29 g/100g
99,35°C: 2,41g/100g [1]

In der Kälte reagiert TlCl mit HNO₃ zu 2TlCl•TlCl₃, das sich bei Erwärmung zu löslichem TlCl₃ umsetzt:

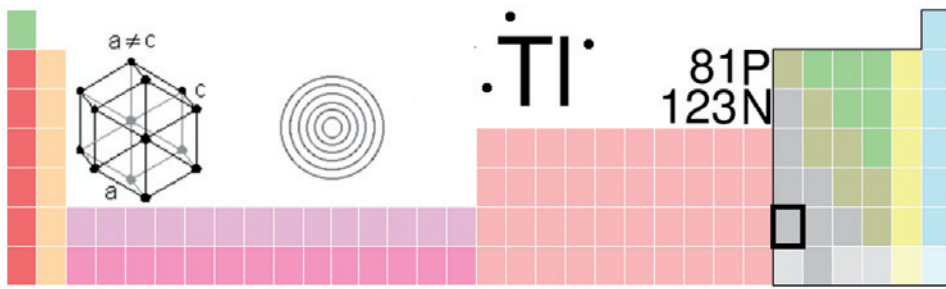


Auftreten

Bedingt durch die große Ähnlichkeit der Ionenradien von Tl⁺ und K⁺ kann in kaliumhaltigen Mineralien Kalium durch Thallium ersetzt werden und dadurch als seltenes, aber weit verbreitetes Spurenelement auftreten. Bei der Verwitterung von Kalifeldspaten wird es dann freigesetzt und an Tonmineralien adsorbiert.

Thallium bildet auch eigene Mineralien, die aber so selten sind, dass sie für die Gewinnung des Metalls keine Bedeutung haben. Zwei dieser Mineralien, Lorandit (TlAsS₂) und Hutchinsonit ((PbTl)₂As₅S₆), konnten in Böden um Wiesloch nachgewiesen werden. Diese Gegend wurde im Verlauf eines Jahrtausende alten Bergbaus auf Zink, Blei und Silber, stark mit Schwermetallen kontaminiert.

Es gibt aber auch Lagerstätten mit sehr hohen Thalliumanreicherungen. In den sulfidischen Erzen von Eisen (Pyrit, FeS₂), Blei (Bleiglanz, PbS) und Zink (Zinkblende, ZnS) können Thalliumgehalte von 100 bis 5000 mg/kg Tl auftreten. Die Verhüttungsrückstände dieser Erze, Ofenschlacken und Filterstäube, stellen den Rohstoff



Thalliums Stand
im Periodensystem.



der Gewinnung von reinem Thallium dar. Nach <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/thallium.pdf> betrug die Weltproduktion an Thallium im Jahr 2005 etwa 10 t/Jahr.

Verwendung

In „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“ findet sich der Hinweis, dass die früheste Anwendung von Thalliumverbindungen in der Glasindustrie zur Erhöhung der Dichte und des Brechungsindex eines Glases erfolgt ist. Beruhigend ist es, in der 1940 erschienenen 8. Auflage zu lesen, dass die Versuche, Thalliumacetat als Grippemittel zu verwenden, keine praktische Bedeutung erlangt haben. Dagegen fanden Thalliumsalze Verwendung beim Imprägnieren von Holz und Leder, als Saatgutbeize und Motenschutzmittel. Thalliumsalze wurden gegen übermäßige Schweißabsonderung sowie als medizinisches und kosmetisches Enthaarungsmittel eingesetzt. Dieser Gmelin-Ausgabe ist auch zu entnehmen, dass die Hauptproduzenten von metallischem Thallium die deutsche Firma „Sachtleben A.G.“ (mehrere Jahrestonnen) und belgische Firmen waren.

Bis zum Verbot in der Mitte der 70er Jahre konnte Thalliumsulfat $(\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Rodentizid (Nagetiergift; „Giftweizen“) erworben und verwendet werden. Eine Reminiszenz an die Giftigkeit diese Chemikalie findet der Leser in Agatha Christies Kriminalroman „Das fahle Pferd.“

Mit einer wässrigen Lösung von Thalliumformiat (HCOOTl) und Thalliummalonat $(\text{CH}_2(\text{COOTl})_2)$ lassen sich Flüssigkeiten mit den spezifischen Gewichten von 1 bis 4,95 g/l herstellen. Sie werden zur Trennung von Gesteinen unterschiedlicher Dichte verwendet.

In Hg-Hochdrucklampen verbessert ein Zusatz von Thallium deren Lichtausbeute, Tl_2S findet Verwendung als Photohalbleiter; Legierungen des Thalliums ermöglichen den Bau von Supraleitern, die auch bei relativ hohen Temperaturen diese Eigenschaft bei behalten.

Laborthermometer für besondere Anforderungen enthalten eine Hg/Tl-Legierung und Thalliumbromid- und Thalliumiodid-Kristalle, die eine

hohe Durchlässigkeit für IR-Strahlung aufweisen, werden als optische Bauelemente eingesetzt.

Der allmählichen Ausweitung des Anwendungsbereiches scheint eine rasante Preisentwicklung zu folgen, nachzulesen unter <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/index.html>, einem link, der auf eine Seite des U.S. Geological Survey führt.

2004	2005	2006	2007	2008
1600\$/kg	1900\$/kg	4650\$/kg	4560\$/kg	4900\$/kg

Als wichtige, den Preis bestimmende Größe wird in dieser Veröffentlichung die mit Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts beginnende Forschung und dann Anwendung von Thallium in supraleitenden Materialien (HTS-Materialien; High Temperature Superconductivity) und medizinischen Anwendungen genannt.

Ein Gramm Thallium unter einer Argon-Schutzatmosphäre (Abb.: Tomi Hahndorf).



Umweltbelastung durch Thallium

Im Jahr 1979 erhielt das Element Thallium in der nichtwissenschaftlichen Öffentlichkeit Deutschlands eine größere Aufmerksamkeit. Auslöser war die Aufdeckung umweltbelastender Emissionen durch ein Zementwerk bei Lengerich [2,3].

Pflanzenschäden und verendete Tiere stellten damals alle Beteiligten zunächst vor ein Rätsel, da Umweltschäden durch den Thalliumauswurf bei der Zementproduktion noch nie beobachtet worden sind. Erst als während einer Ortsbegehung in der belasteten Gegend bei einem Kaninchen Haarausfall bemerkt wurde, fiel der Verdacht auf eine Umweltbelastung durch Thallium.

Zu jener Zeit wurde der Abbrand sulfidischer Eisenerze dem Produktionsprozess als Zuschlagstoff beigegeben. Da sulfidische Erze stark an Thallium angereichert sind, der in Lengerich verwendete Kiesabbrand hatte einen Thalliumgehalt von etwa 400 mg/kg, erfolgte ein kontinuierlicher Thalliumeintrag in den Brennofen. Dort bildete sich leichtflüchtiges Thallium-Halogenid, welches, angelagert an Staubpartikel, in den Elektrofiltern abgeschieden wurde. Der Filterstaub wurde dem Produktionsprozess erneut zugeführt und es kam „schließlich zum Aufbau des 'äußeren' Thalliumkreislaufs unter fortschreitendem Anwachsen der Thalliummassenströme bis zur Erreichung eines quasistationären Gleichgewichts“ [4].

Trotz der Elektrofilter gelangte während des Normalbetriebs ein, wenn auch sehr geringer Anteil Staub, der Reingasstaub, in die Atmosphäre. „Der emittierte Reingasstaub besitzt jedoch den höchsten Thalliumgehalt von allen Flugstäuben“ [5].

„Die Emissionskonzentration an Thallium im Reingas lag bei etwa 2,5 mg/m³ bei einem Staubfilterwirkungsgrad von 99%. Wegen der großen Abluftmengen bewirkt dies etwa einen Thalliumauswurf von 140 g/Stunde“ [6].

Ein korrodiertes Thalliumstab von etwa 5 cm Länge (Abb.: Dschwen).



Als Jahre später durch das Staatliche Umweltamt Münster die Entwicklung der Thalliumniederschläge durch eigene Messungen (1995 bis 2002) erneut überprüft wurde, konnte festgestellt werden: „Die Thalliumimmissionen lagen bereits in den ersten beiden Jahren des Untersuchungszeitraumes deutlich unter der zulässigen Höchstkonzentration von ursprünglich 10 µg Tl/(m²·d) und auch unter dem seit 24.07.2002 geltenden Wert von 2 µg Tl/(m²·d). Sie bewegen sich seit nunmehr 5 Jahren im Mittel ziemlich konstant zwischen 0,05 und 0,15 µg/(m²·d)“ [7].

Thallium-Messprogramme

Das Bundesland Hessen nahm 1997 Thallium in ein Untersuchungsprogramm zur Schwermetallbestimmung in Staub [8] auf; da die Immissionswerte aber weit unter den Grenzwerten der TA Luft von 2 µg/(m²·d) lagen, ist keine Trendausage möglich.

In mehreren Ländern Europas gibt es Dauerbeobachtungsflächen, die einem Monitoring auf verschiedene Stoffe beziehungsweise bodenphysikalische Eigenschaften unterliegen.

Einige Beispiele sind im Anhang A der DIN ISO 16133 „Bodenbeschaffenheit – Leitfaden zur Einrichtung und zum Betrieb von Beobachtungsprogrammen“ angeführt, wobei das französische Messprogramm „Netzwerk zur Messung der Bodenbeschaffenheit – RMQS“ auch die Messung des Thalliumverlaufs vorsieht.

In Deutschland wurde unter Hinblick auf die zu aktualisierende BBodSchV eine Bestandsaufnahme aktueller Hintergrundwerte der unterschiedlichen Bodentypen erarbeitet.

Diese Werte basieren auf einer kritischen Bearbeitung und Harmonisierung vorliegender Daten verschiedener Institutionen, die in der Vergangenheit, unter unterschiedlicher Fragestellungen, bereits Hintergrundwerte ermittelt hatten. Diese Veröffentlichung [9], in der auch Thallium-Werte unterschiedlicher Bodentypen aufgeführt sind findet sich im Internet als pdf-Datei.

Probleme der Thalliummessung

Im weiteren Verlauf dieses Artikels geht es ausschließlich um die Messung von Thallium mittels AAS. Für das Verständnis der analytischen Problematik, die im Mittelpunkt des Artikels steht, ist ein Versuchsaufbau, der in der bereits genannten Dissertation beschrieben wird, aufschlussreich: „Die fraktionierte Verdampfung von Reingasstaubproben mit Hilfe eines Heitzisch-Mikroskops zeigt, dass 98 bis 99% des vorhandenen Thalliums mit der ersten Fraktion bei 400 – 600 °C flüchtig gehen. Für diese Fraktion wurde ein Molverhältnis Tl : „Cl“ = 1 : 1,11 gefunden, wobei unter „Cl“

die Summe der Halogene Chlor und Brom zu verstehen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass Thallium als flüchtiges Thalliumchlorid vorliegt.“

Neben den technischen Problemen der Messung, kann sich für den Analytiker auch die Auswahl des Verfahrens als Problem stellen, denn erfolgt die Bestimmung von Thallium (oder einem anderen Parameter) im staatlichen Vollzug („Umweltüberwachung“), so ist es ihm nicht freigestellt, nach eigenem Ermessen sich für das eine oder andere Analysenverfahren oder diese oder jene DIN-Norm zu entscheiden, womöglich abhängig von seiner besonderen analytischen Erfahrung oder der vorhandenen Laborausstattung. Der Analytiker ist gehalten, das in einem Verwaltungsakt oder Gesetz zitierte Analysenverfahren anzuwenden. Wird von dieser Verfahrensweise abgewichen, zählt im Streitfall der Messwert als nicht gerichtsverwertbar.

„Sachgerechte Entscheidungen setzen voraus, dass diese Ergebnisse verlässlich ermittelt werden. Zu diesem Zwecke werden in den entsprechenden Regelwerken im allgemeinen Untersuchungsverfahren vorgeschrieben. In bestimmten Teilbereichen verläuft die Veränderung des Rechts jedoch weniger schnell als die Fortentwicklung der Untersuchungsverfahren. Es kommt daher vor, dass für die Bestimmung ein und desselben Parameters je nach Rechtsbereich im schlimmsten Falle mehrere, unterschiedliche und auch nicht vergleichbare Verfahren herangezogen werden.

Vielfach müssen von den Untersuchungsstellen veraltete Analysenverfahren vorgehalten werden, da diese in Rechtsvorschriften vor langer Zeit festgelegt wurden. Dies verursacht nicht nur unnötige Kosten, sondern bedeutet für die Untersuchungsstellen zudem einen höheren Aufwand bei der Qualitätssicherung und Akkreditierung“ [10].

Maßgebend für den Analytiker ist das gesetzliche Regelwerk, durch welches der Analysenauftrag begründet und in dem das anzuwendende DIN-Verfahren zitiert wird. Erst durch den Bezug von Rechtsvorschrift und Norm gewinnt diese für den Analytiker eine Verbindlichkeit, von der er nur im Ausnahmefall mit Begründung abweichen kann.

Thallium und Abwasseranalytik

Ein für die Abwasseranalytik maßgebliches Regelwerk ist die „Abwasserverordnung“, deren genaue Bezeichnung „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung, AbwV)“ lautet. Sie ist mit einer Anlage der zulässigen Analysen- und Messverfahren versehen und mit über 50 verschiedenen Anhängen, in denen branchenspezifische Besonderheiten des jeweiligen Abwassers,

einschließlich der zu bestimmenden Parameter aufgeführt sind.

- Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung, AbwV)

§ 1 Anwendungsbereich

(1) Diese Verordnung bestimmt die Anforderungen, die bei der Erteilung einer Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser in Gewässer aus den in den Anhängen bestimmten Herkunftsbereichen mindestens festzusetzen sind.

(2) Anforderungen nach dieser Verordnung sind in die Erlaubnis nur für diejenigen Parameter aufzunehmen, die in Abwasser zu erwarten sind.

§ 4 Analysen- und Messverfahren

(1) Die Anforderungen in den Anhängen beziehen sich auf die Analysen und Messverfahren gemäß der Anlage.

(2) In der Erlaubnis können andere, gleichwertige Verfahren festgesetzt werden [11].

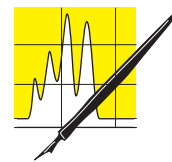
Zwei der Anhänge sehen die Messung von Thallium vor, nämlich Anhang 33 („Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen“) und Anhang 39 („Nichteisenmetallherstellung“).

Die anzuwendenden Analysenverfahren sind [12]:

Analysenverfahren nach Abwasserverordnung	Gleichwertige Verfahren
DIN 38 406-E 26 (07/1997) Bestimmung von Thallium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) im Graphitrohrofen	DIN EN ISO 11885 (E22) (04/1998): ICP-OES; DIN EN ISO 17294-2 (E29) (02/2005): ICP-MS; DIN 38 406 (E 16) (03/1990): Inversvoltametrie; DIN EN ISO 15586 (E4) (2004); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren

Das Messverfahren nach Abwasserverordnung ist die Thalliumbestimmung mittels AAS nach DIN 38 406-E 26. Verhält sich der Analytiker DIN-konform, so muss er die Probe vor der eigentlichen Messung mit Schwefelsäure abrauchen. Dieses Verfahren versucht den Spagat zwischen zwei Analysenschritten, die beide problematisch sind, da bei beiden mit Thalliumverlusten zu rechnen ist.

Einerseits können TI-Verluste durch leicht flüchtiges Thalliumchlorid während der thermischen Vorbehandlung im Graphitrohrofen auftreten. Deshalb muss die Probe vor der Messung



AUFSÄTZE

zur Entfernung der Chlorid-Matrix mit Schwefelsäure abgeraucht werden.

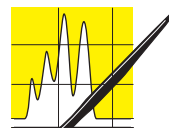
Andererseits besteht während des Abrauchens die Gefahr, dass unreproduzierbare Thalliumverluste eintreten, die eine bloße Korrektur des Messwertes, auch mit einem „Wiederfindungsfaktor“, nicht sinnvoll machen. Ganz abgesehen

davon, dass das Abrauchen ein arbeitsintensiver Schritt ist.

Für Autor und Herausgeber dieser Zeitschrift wäre es interessant zu erfahren, wie in anderen Laboratorien mit dieser analytischen Zwickmühle umgegangen wird.

Tabelle 1: Zusammenstellung von Modifiern in Analysenverfahren.

Verfahren			Anmerkung
DIN 38 406-E 26	Mischung aus Palladiumnitrat und Magnesiumnitrat	10 µl Modifizierlösung enthalten 15 µg Pd und 10 µg Mg(NO ₃) ₂	
EN ISO 15586-E 4	Mischung aus Palladiumnitrat und Magnesiumnitrat	10 µl Modifizierlösung enthalten 15 µg Pd und 10 µg Mg(NO ₃) ₂	Hinweis, dass Pd kombiniert mit einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, von Vorteil sein kann.
DIN ISO 11047	Hinweis auf die Verwendung von Magnesiumnitrat oder reduziertem Pd oder Diammoniumhydrogenphosphat.		Tl wird in dieser Norm nicht erwähnt
Bestimmung von Thallium in Bodenproben mit der Graphitrohr-AAS Applikationsbericht 24 Marcus Hasel PerkinElmer (2005)		5 µl Modifizierlösung mit 835µg Citronensäure und 5 µl Modifizierlösung mit 23µg Pd	Diese Verfahrensentwicklung diene dem Ziel, Pd mittels AAS in einer KöWa-Matrix bestimmen zu können.
Varian SpectrAA Zeeman graphite furnace methods for environmental samples AA-90 (June 1989)		8 µl Modifizierlösung mit 8 µg Pd in 2%iger Citronensäure	
Die Bestimmung von Chrom, Blei und Thallium in Trink- und Oberflächenwasser. Angewandte Atom-spektrometrie Nr. 4.10 D (Perkin Elmer) 1991		10 µl Modifizierlösung enthalten 15 µg Pd und 10 µg Mg(NO ₃) ₂	
DIN ISO 20279			
Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Thallium und Bestimmung durch elektrophoretische Atomabsorptionsspektrometrie		10 µl Modifizierlösung enthalten 14µg Pd und 36 µg Magnesiumnitrat	Messung des HNO ₃ -Extrakts
Manuskript „Anwenderseminar Elementanalytik“ der Fa. Thermo im Frühjahr 2009		H ₂ SO ₄ 1% v/v oder in Kombination mit Pd 0,1% m/v	Die Verwendung von H ₂ SO ₄ als Modifier könnte als Abwandlung des Verfahrens D26 angesehen werden: Abrauchen der Probe mit Schwefelsäure, allerdings im Graphitrohr und nicht während der Probenvorbereitung.



Wird bei der Anwendung des genannten DIN-Verfahrens mit Schwefelsäure abgeraucht? Gibt es Laboratorien, die in der Einübung dieses Analysenverfahrens einen Thallium-Standard mit Schwefelsäure abgeraucht und dessen Wiederfindung bestimmt haben? Wie reproduzierbar ist dieses Verfahren?

Vielleicht weicht der Analytiker oder die Analytikerin aber auf das relativ neue Verfahren DIN EN ISO 15586-E 4 (2004) aus, das als gleichwertiges Verfahren durch die Abwasserverordnung zugelassen wird. Auch dieses Verfahren beschreibt die Bestimmung von Spurenelementen (in Wasser und Sediment) mittels AAS. Als Aufschlussreagenzien werden HNO_3 und (!) Königswasser genannt, dem Aufschluss mit HNO_3 (wegen möglicher Störungen durch Chlorid) aber der Vorzug gegeben! Das Abrauchen der Probe zur Entfernung von Chlorid wird in dieser Norm nicht empfohlen.

Eine weitere Möglichkeit der Thalliummessung, wenn auch nicht DIN-konform, bietet sich durch einen Rückgriff auf eine Applikation der Firma Perkin-Elmer, die das Chlorid-Problem folgendermassen löst: „Ziel dieser Applikationschrift ist es, eine Methode vorzustellen, mit der auch Thallium mit der Graphitrohr-AAS aus Königswasserauszügen bestimmt werden kann“. An Hand der Analyse von drei Referenzmaterialien wird bei Wiederfindungsraten zwischen 95% und 159% der Schluss gezogen, dass beim Einsatz eines Palladium/Zitronensäure-Modifizierers und der Arbeit mit einem quergeheizten Graphitrohr Thallium in Königswasserauszügen, also bei Vorliegen einer extremen Chlorid-Matrix, verlustfrei gemessen werden kann [13].

Thallium und Feststoffanalytik

Hierunter fallen beispielsweise die Thalliummessung mit den in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV vom 12. Juli 1999) zitierten Verfahren und die Thalliummessung nach den von der LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) zur Untersuchung von Abfällen zusammengestellten Verfahren.

Die LAGA ist ein im Auftrag der Umweltministerkonferenz arbeitendes Gremium, das unter anderem „Vorschläge für eine länderübergreifende Einrichtung und Vereinheitlichung eines Qualitätssicherungssystems für Altlastenleistungen“ [14] erarbeitet; dazu gehört auch die Erarbeitung und Zusammenstellung geeigneter Analysenmethoden. Doch lassen sich die in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung aufgeführten Analysenmethoden nicht ohne weiteres auf die in den LAGA-Sammlungen genannten Parameter übertragen, selbst wenn es dieselben Parameter sind, da die beiden

Feststoffe „Abfall“ und „Kulturboden“ häufig extrem unterschiedliche Belastungsgrade aufweisen.

Die Untersuchung des Feststoffes „Boden“

Die Bundesbodenschutz- und AltlastenVO stellt den Analytiker gegebenenfalls vor die Aufgabe, eine Bodenprobe für drei verschiedene Thalliummessungen aufzubereiten.

- Tl im Königswasserextrakt

Der Königswasserextrakt erfasst bei einigen Elementen zwar nicht deren Gesamtgehalt, liefert aber für Fragestellungen des Umweltschutzes einen Messwert, der in diesem Bereich häufig mit dem Gesamtgehalt gleich gesetzt wird.

- Tl im Ammoniumnitratextrakt

Dieser Messwert dient der Klärung der Frage bezüglich des Übergangs im Wirkungspfad Boden – Pflanze.

- Tl im wässrigen Eluat

Die Analyse des wässrigen Eluates dient der Abschätzung des Schadstoffeintrags in das Grundwasser.

Für jede der Messungen gibt es in der BBodSchV analytische Vorgaben:

Tl im Königswasserextrakt	E DIN ISO 11047 (1995) Bodenbeschaffenheit, Bestimmung von Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn Ni und Zn; Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren. DIN EN ISO 11885 (1998) = ICP OES-Messung (ICP-MS ist auch möglich)
Tl im Ammoniumnitratextrakt	DIN EN ISO 11885 (1998) = ICP OES-Messung (ICP-MS ist auch möglich)
Tl im wässrigen Eluat	DIN EN ISO 11885 (1998) = ICP OES-Messung (ICP-MS ist auch möglich)

Die Orientierung an diesen Tabellen der BBodSchV kann den Analytiker oder die Analytikerin irritieren und in analytische Nöte bringen, da für die Messung des Königswasserextraktes auf ein Messverfahren verwiesen wird, welches das Element Thallium überhaupt nicht erwähnt und für die Messung der Extrakte das AAS-Verfahren nicht vorgesehen ist.

Der Bezug auf das Chlorid-Problem findet sich in einem Informationsblatt des „Ständiger Ausschuss Altlasten der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) (Stand 21. März 2006): „Tl-Bestimmung ausschließlich nach HNO_3 -Aufschluss; bei Königswasserauszug Minderbefunde durch schwerlösliches Thallium(I)chlorid.“

LABO ist ein Gremium der Umweltministerkonferenz, dessen Aufgabe unter anderem darin

besteht, einen einheitlichen Vollzug des Bodenschutzrechtes zu gewährleisten.

Zurecht wird vor der Gefahr von Minderbefunden durch eine Chloridmatrix gewarnt, die Begründung ist aber nicht haltbar, da unter den Bedingungen eines Königwasser-Aufschlusses dreiwertiges, lösliches Thalliumchlorid vorliegen sollte.

Zur Zeit (Juni 2009) befindet sich die BBodSchV in der Novellierung und der zuständige Fachbeirat schlägt das Verfahren DIN ISO 20279 „Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Thallium und Bestimmung durch elektrothermische Atomabsorption“, das die AAS-Messung nach einem Druckaufschluss mit Salpetersäure vorsieht, zur Aufnahme in die BBodSchV vor.

Die Untersuchung des Feststoffes „Abfall“

Die Methodensammlung der LAGA, deren aktuelle Ausgabe (Juni 2009) die Bezeichnung „LAGA Methodensammlung – Abfalluntersuchung. Stand Oktober 2008“ trägt, ist Teil eines untergesetzlichen Regelwerkes, das aus dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz abgeleitet ist. Zu den untergesetzlichen Regelwerken zählen auch die Abfallablagerungsverordnung, die Deponieverordnung, die Klärschlammverordnung, die Bioabfallverordnung, die Altölverordnung und anderes.

Während Klärschlammverordnung und Bioabfallverordnung keinen Auftrag zur Bestimmung von Tl beinhalten, ist die LAGA-Richtlinie ein Regelwerk, mit dem zum Beispiel die Klassifizierung von Abfällen für ihre Verwendungsmöglichkeit in technischen Bauwerken erfolgt. Diese Richtlinie fordert die Untersuchung des Feststoffes „Abfall“ und seines Eluates auf den Parameter Thallium.

Für die Thalliumbestimmung im Feststoff stehen zwei Verfahrensvorschläge zur Verfügung:

- Das Referenzverfahren, nämlich die Messung des Königwasserextrakts mittels ICP-MS nach DIN EN ISO 17294 (2005) und alternativ
- die Messung mittels AAS nach DIN 38 406-E 26), jedoch nach Salpetersäuredruckaufschluss! Ausdrücklich erwähnt wird, dass Halogenide vor der Messung entfernt werden müssen.

Für die Messung von Thallium im wässrigen Eluat sind die Messung mit ICP-MS, ICP-OES und die Voltametrie als Referenzverfahren genannt und die AAS-Methode als Alternativ-Verfahren zugelassen.

Technisches der AAS-Messung

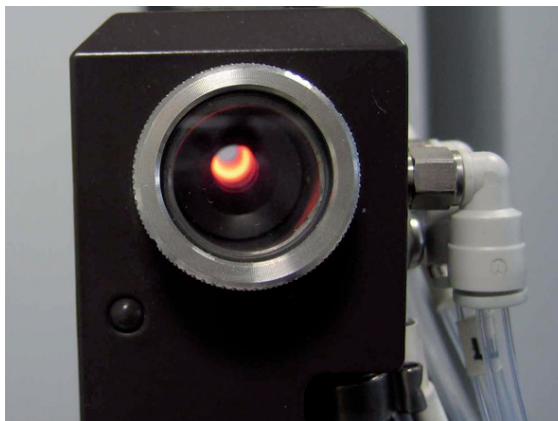
Nachdem eine, wie auch immer vorbehandelte Messlösung für die Analyse bereitsteht, stellt sich das Problem der Methodenentwicklung, das heißt, der Erstellung eines Temperaturprogramms und die Auswahl eines geeigneten Matrix-Modifiers [15].

In den Vorschriften finden sich dazu folgende Verfahren, die in Tabelle 1 aufgelistet sind (Tabelle 1):

Palladium gilt in der Grafitrohr-AAS als „Universalmodifier“, da durch dieses Element nahezu alle Analyten stabilisiert werden können. Seine Wirksamkeit wird noch verbessert, wenn der Palladiummodifier im Grafitrohr mit einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Wasserstoffgas zur Reaktion gebracht wird.

Zur Aufhellung des Wirkungsmechanismus von Palladium liegt eine ausführliche Untersuchung vor [16]. Durch die Anwendung zahlreicher unterschiedlicher Messverfahren konnte nachgewiesen werden, dass Pd in die Plattform des Grafitrohrofens eindringt, dort Palladium-Kohlen-

Abbildung links: Blick in einen längsbeheizten Graphitrohrföfen einer PerkinElmer HGA900 während der Pyrolyse. Gut zu sehen ist die glühende Plattform, die in das Rohr integriert ist. Temperatur: ca. 1200°C. Abbildung rechts: Querbeheizter Graphitrohrföfen (Transversally Heated Graphite Atomizator, THGA) eines PerkinElmer AAnalyst 600/800 (Abb.: AAS-Spezialist).



stoff-Bindungen mit aktiviertem Palladium ausbildet und dann durch eine chemische Bindung zwischen dem aktiviertem Palladium und dem Analyt den Transport des Analyten aus dem System Pd/Graphit unterbindet.

Neben dem Atomisierungsprogramm und der Auswahl einer geeigneten Modifikerkombination und Konzentration, also Parametern, die etwas mit der Qualifikation des Analytikers und der Analytikerin zu tun haben, ist aber auch die Konstruktion des Ofens eine Größe, die Einfluss auf das Messergebnis hat.

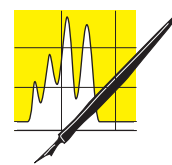
„Dies zeigt eine Arbeit von Huth (1990), der salpetersaure Thallium-Lösungen mit Natriumchlorid versetzte und die Recovery, ohne Einsatz eines Modifiers, sowohl mit einem querbeheizten als auch einem längsbeheizten Graphitrohr (beide mit L'vov-Plattform) unter sonst gleichen Bedingungen untersucht hat. Allein die Verwendung des querbeheizten Rohres verbesserte die Recovery von 56% auf 83% ...“ [17].

Es wäre im Sinne des Autors und des Verlages, wenn sich Analytiker und Analytikerinnen aus anderen Labors mit einem kurzen Beitrag an die Redaktion melden und ihren Umgang mit dem Problem der Thallium-Analytik mitteilen. **CLB**

Literatur

- [1] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A 26 (1995).
- [2] „Gift aus dem Schlot“. Der Spiegel 36/1979 v. 03.09.1979
- [3] „Umweltbelastung durch Thallium. Untersuchungen in der Umgebung der Dyckerhoff-Zementwerke AG in Lengerich sowie anderer Thalliumemittenten im Lande NRW“. Hrsg.: Landesanstalt für Immissionsschutz im Auftrag des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales und des Ministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes NRW (1980).
- [4] Mallon, E.: „Das Verhalten der Spurenelemente Iod und Thallium bei der Zementproduktion“. Diss. Uni. Karlsruhe. (1989), 24ff.
- [5] a.a.O.

- [6] Zartner-Nyilas, G., Valentin, H., Schaller K.H., Schiele, R.: „Thallium – ökologische, umweltmedizinische und industrielle Bedeutung“. Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg. Bd. 3 (1983).
- [7] Bartels, U., Jansen, G.: „Staub- und Thalliumniederschlagsmessungen des StUA Münster im Bereich der Fa. Dyckerhoff in Lengerich“. Jahresbericht 2003.
- [8] Lufthygienischer Jahresbericht 2006. Teil II: Staub und Staubinhaltsstoffe. Hrsg.: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- [9] Utermann, J., Fuchs, M., Düwel, O.: „Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht.“ Hrsg.: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. (2003)
- [10] LAGA-Methodensammlung Abfalluntersuchung. Version 1.0 (Stand: 15.Okt. 2008)
- [11] BGBl. Jg.2004, Teil I, Nr. 28, 22.Juni 2004
- [12] AQS-Merkblatt A 11. Hrsg.: LAWA (2008).
- [13] Hasel, M.: „Applikationsbericht 24 – Bestimmung von Thallium in Bodenproben mit der Graphitrohr-AAS“ Hrsg.: Fa. Perkin-Elmer
- [14] „Handbuch Altlasten. Chemische analytische Untersuchungen von Altlasten – Laborverfahren. Hrsg.: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2003).
- [15] Ein Matrixmodifier hat während der AAS-Messung zwei Funktionen. Zum einen gleicht er die Matrices unterschiedlicher Proben und Standards aneinander an, da er bei jeder Messung in großem Überschuss zudosiert wird. Zum andern stabilisiert er den Analyt durch die Heraufsetzung seiner Verdampfungstemperatur. H. Dadurch kann die Temperatur der thermischen Vorbehandlung zur Entfernung einer störenden Matrix erhöht werden – ohne dass es zu Analytverlusten kommt.
- [16] Rohr, U.: „Der Palladium-Modifier in der GFAAS – Ein komplexer Wirkungsmechanismus“. Hrsg.: Merck KgaA (2003).
- [17] Zimmer, B.: „Bestimmung von Thallium mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit querbeheiztem Graphitrohr“ Diplomarbeit FH Weihenstephan, (2002).



AUFSÄTZE

Heilmittel aus den Weltmeeren

Knut Burgdorf, Ried-Brig (CH)

Die Natur ist als Quelle pharmakologisch aktiver Substanzen unverzichtbar. Die Verkaufszahlen der weltweit am häufigsten verkauften 20 Arzneimittel, der Blockbuster, die jährliche Umsätze von mehr als einer Milliarde US-Dollar erzielen, belegen: Etwa ein Drittel dieser Blockbuster sind entweder Naturstoffe, oder sie sind von ihnen abgeleitet. Sie wirken beispielsweise als Antibiotika, Zytostatika, Blutdruck- oder Cholesterinsenker und Hormonpräparate. Jetzt entdecken die Pharmaforscher das Meer als Quelle pharmakologisch aktiver Substanzen (Abbildung 1).

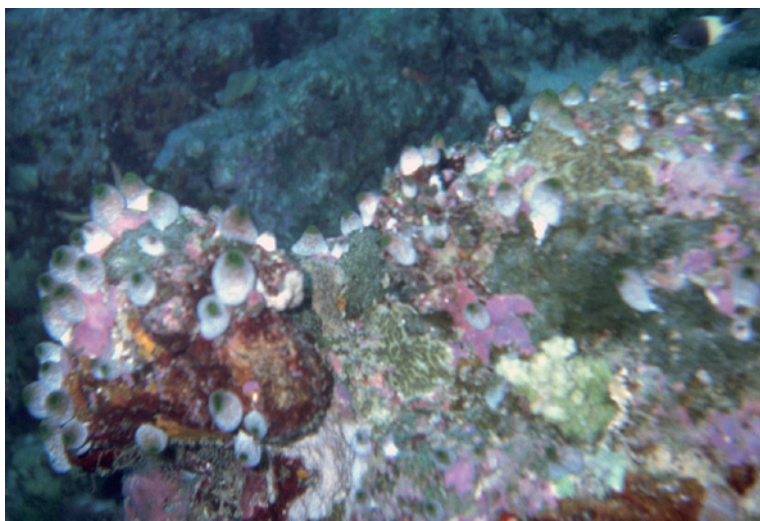


Abbildung 1: Seescheiden wie die oben von den Malediven, Schwämme, Pilze, Fische –die Weltmeere enthalten eine Vielzahl potenzieller Produzenten von pharmazeutisch wirksamen Substanzen (Foto: Kickuth).



Der Autor

Knut Burgdorf ist Biotechnologe und als Projektmanager bei der Lonza AG in Visp, Schweiz tätig. Daneben schreibt er seit 1993 in verschiedenen Journalen über angewandte Themen aus der Biologie und Chemie.

Bei den zur Krebsbehandlung eingesetzten Zytostatika sind fast die Hälfte der momentan auf dem Markt befindlichen Medikamente Naturstoffe bzw. von Naturstoffen abgeleitete Substanzen wie das bekannte Taxol oder die Vinca-Alkaloide.

Traditionell spielen höhere Pflanzen als Quelle von Arzneistoffen eine besonders wichtige Rolle. Tatsächlich ist das Vorkommen bioaktiver Naturstoffe aber keineswegs auf landlebende Pflanzen oder Mikroorganismen beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf Meeresorganismen, die jedoch im Gegensatz zu terrestrischen Organismen erst in Anfängen untersucht sind.

Über 70% der Erdoberfläche ist von Ozeanen bedeckt, die jedoch vom Menschen bislang nahezu ausschliesslich als Nahrungsquelle genutzt werden, sieht man von Ausnahmen wie der Gewinnung von Agar-Agar oder Alginaten einmal ab, die zum großen Teil ebenfalls in die Lebensmittelindustrie einfließen. Die Meere haben dem Menschen jedoch gerade auf dem Gebiet der Arzneistoffsuche wesentlich mehr zu bieten als allgemein bekannt ist.

Auf der Suche nach neuen Pharmawirkstoffen durchkämmen Forscher heute die unzugänglichsten Lebensräume der Welt. Bioprospektoren sind die Goldgräber der modernen Medizin. Ihre Jagdgebiete liegen traditionell in südamerikanischen Regenwäldern, den kargen Steppen von Nordeuropa und Asien oder den Schlammvulkanen im amerikanischen Yellowstone-Nationalpark. Sie verschieben sich zunehmend in bisher weitgehend unerforschten Tiefen des Meeres.

Auf der Suche nach neuen Leitstrukturen

Die Pharmaforschung ist heute dringend auf neue Leitstrukturen angewiesen, um weitere Fortschritte in der Krebstherapie oder der Bewältigung der großen Herausforderungen Malaria und Aids zu machen, die in Entwicklungsländern jedes Jahr Hunderttausende von Menschenleben kosten. In den Industrieländern spielen neben Krebs auch Herz-Kreislauf-Erkrankungen eine wichtige Rolle. Daneben kommt einem ganz anderen Problem eine immer wichtigere Rolle zu: In Krankenhäusern treten zunehmend Bakterienformen auf, die auf keines der herkömmlichen Antibiotika mehr ansprechen. Das Phänomen der mikrobiellen Antibiotikaresistenz bewirkt eine fieberhafte Suche nach neuen, wirksameren Bakterienhemmstoffen.

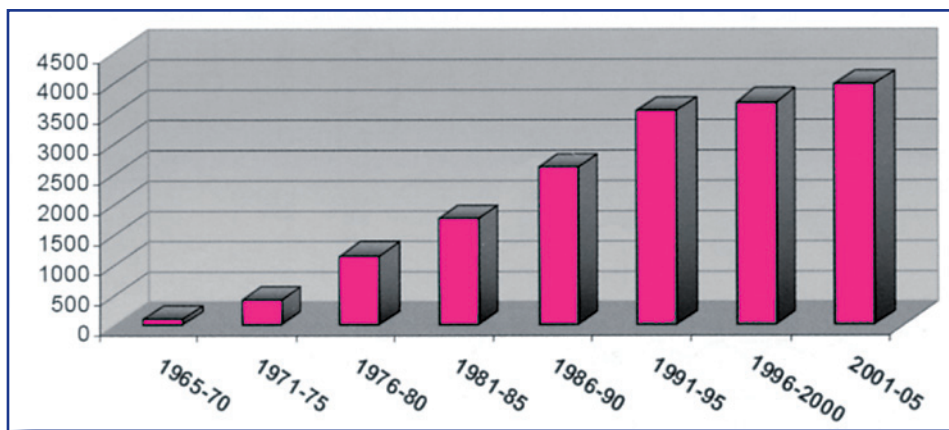


Abbildung 2: Zahl der zwischen 1965 und 2005 neu entdeckten marinen Naturstoffe.



Die Wissenschaft kennt grundsätzlich zwei Wege zur Entwicklung neuer Pharmawirkstoffe: Entweder werden im Reagenzglas altbekannte Substanzen variiert in der Hoffnung, so einen neuartigen Stoff mit verbesserter Heilwirkung zu erzeugen, oder die Forscher schauen Bewährtes aus der Natur ab. Auf letzterem Weg wurden einst Klassiker wie das Penicillin oder das Krebsmedikament Taxol entdeckt.

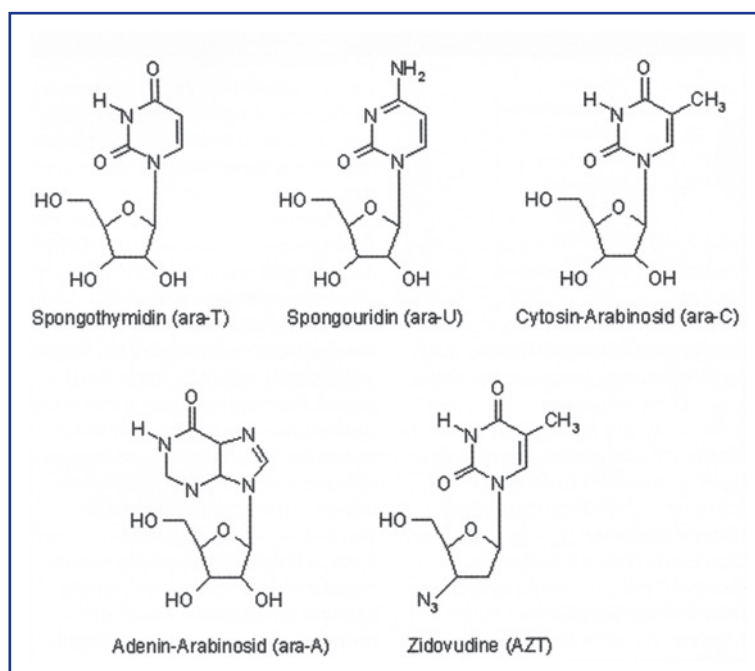
Bei Organismen, die sich in der Natur unter Extrembedingungen behaupten, sieht man die größten Chancen, auf völlig neue Stoffe zu stoßen. Anfangs der 1950er Jahre isolierten die Wissenschaftler Bergmann und Feeney von der amerikanischen Yale University erstmals die ungewöhnliche Nucleoside Spongthymidin und Spongouridin aus dem Meeresschwamm *Cryptotethia crypta*. Nucleoside sind universelle Bausteine der Erbinformation DNA. Obwohl in der Grundstruktur sehr ähnlich, weichen die aus dem Schwamm isolierten Verbindungen von den in menschlichen Zellen vorkommenden Nucleosiden doch in bestimmten Merkmalen ab. Diese führen dazu, dass die Neusynthese von Erbinformation bei der Zellteilung in Anwesenheit solcher Nucleosid-Analoga abbricht, was man sich heute gezielt zu Nutze macht für die Behandlung von Krebserkrankungen oder viralen Infektionen. Die Entdeckung von Spongouridin und Spongthymidin aus Schwämmen führte später zur Entwicklung von antiviralen Arzneistoffen wie dem Acicivir (Zovirax), das zur Behandlung von Herpesinfektionen eingesetzt wird, oder das AZT, das ein wichtiges Element moderner Anti-Aids-Medikamente wie Retrovir ist (Abbildung 3).

Das Interesse an pharmakologisch aktiven marinen Naturstoffen wurde Ende der 1960er-Jahre nochmals verstärkt durch die Entdeckung von Prostaglandinderivaten in der karibischen Weichkoralle *Plexaura homomalla*. Prostaglandine waren damals gerade als wichtige Mediatorstoffe z.B. für die Entstehung von Fieber und Entzündungen erkannt worden. Diese Entdeckungen regten Forschergruppen in Universitäten sowie Pharmafirmen in aller Welt dazu an, verstärkt marine Naturstoffe als Kandidaten für die Wirkstoffsuche zu berücksichtigen.

Seit den Anfängen sind etwa 60 Jahre vergangen. Inzwischen ist die Zahl bekannter Naturstoffe aus marinen Organismen auf weit über 12000 angewachsen (Abbildung 2), was aber mit einiger Sicherheit nicht mehr als die berühmte Spitze des Eisberges ausmacht!

Neben dem gesteigerten wissenschaftlichen Interesse sind die Fortschritte in der Auffindung, Isolierung und strukturellen Identifizierung mariner Naturstoffe natürlich vor allem diversen technischen Verbesserungen zu verdanken: Zum einen war die Weiterentwicklung der Tauchtechnik enorm wichtig. Sie erlaubt es marinen Biologen und Naturstoffforschern heute, routinemässig bis in Wassertiefen von ca. 50 Metern vorzudringen und die Forschungsobjekte in ihrer natürlichen Umgebung zu beobachten. Weiterhin sind es die gewaltigen Fortschritte in der Naturstoffanalytik, die es ermöglichen, auch die häu-

Abbildung 3: Nucleoside aus Meeresschwämmen. Die unten rechts gezeigte Struktur AZT wurde aus ihnen abgeleitet und ist ein wichtiger Bestandteil des von Glaxo-SmithKline entwickelten HIV-Medikaments Retrovir.



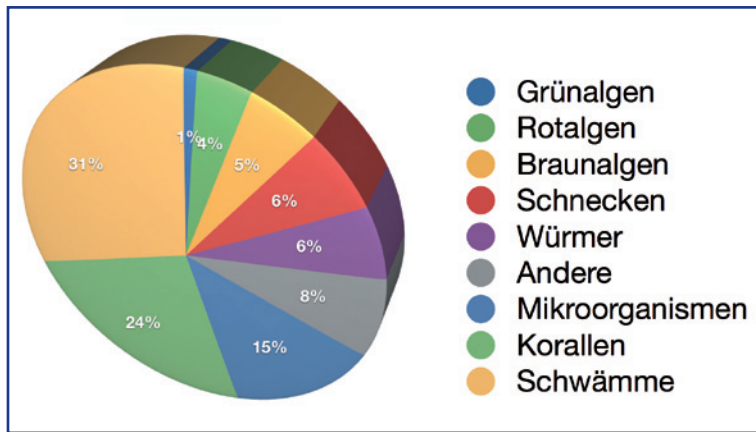


Abbildung 4: Herkunft der zwischen 1965 und 2003 entdeckten marinen Naturstoffe.

fig besonders komplexen Strukturen mariner Substanzen aufzuklären.

Besonders aktiv bei der Wirkstoffsuche im Meer ist traditionell das renommierte Scripps Institute of Oceanography in San Diego, USA, sowie das National Cancer Institute (NCI) in Maryland, USA. Beide haben traditionell ihre Forschungsschwerpunkte bei tropischen Riffen und Mangrovensümpfen. Europäische Wissenschaftler haben erst vor einigen Jahren die systematische Suche begonnen und konzentrieren sich auf den Nordatlantik und die kalten Gewässer des

Nord- und Südpolarmeers. Erstaunlicherweise findet sich auch dort eine enorm hohe Artenvielfalt, die fast vergleichbar mit der tropischer Riffe ist. Mit der Entwicklung neuer Tauchroboter wird auch zunehmend die Tiefsee zum Suchrevier ein Lebensraum, der bisher vermutlich weniger menschlichen Besuch erhielt als die Mondoberfläche!

Eine unerschöpfliche Quelle neuer Wirkstoffe?

Betrachtet man diejenigen Organismengruppen, die auf dem Land bzw. im Meer bisher die meisten pharmakologisch aktiven Naturstoffe hervorgebracht haben, so fallen einige interessante Unterschiede auf: In der Gruppe terrestrischer, also an der Erdoberfläche lebender Organismen dominieren eindeutig die höheren Pflanzen. Im Meer dagegen sind wirbellose Tiere (Invertebraten) die ergiebigsten Naturstoffquellen. Dominant sind Schwämme, Tunikaten und (zumeist schalenlose) Schnecken, während bei Algen bislang deutlich weniger aktive Substanzen gefunden wurden (Abbildung 4).

Wirbellose Meeresbewohner, z.B. Schwämme, leben praktisch immer in einer komplexen, bis heute kaum verstandenen Lebensgemeinschaft mit diversen Mikroorganismen. Bakterien und Blaualgen (Cyanobakterien) können einen beträchtlichen Anteil an der Biomasse ihrer Wirte ausmachen. Mit großer Sicherheit liefern diese Prokaryonten in vielen Fällen durch eigenständige Biosyntheseleistungen einen wichtigen Beitrag zum Naturstoffmuster des gesamten Organismus. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass auffallende strukturelle Analogien zwischen Naturstoffen aus marinen Invertebraten und aus terrestrischen Bakterien bestehen.

Ein Beispiel hierfür liefert der im Großen Barriereriff vor Australien vorkommende Schwamm *Dysidea herbacea*. Der Schwamm akkumuliert sowohl die komplex aufgebauten Sesquiterpenderivate Spirodysin und Herbadysidolid als auch das ungewöhnliche chlorierte Aminosäurederivat 13-Demethylisodysidenin (Abbildung 5). Letzteres stammt aus bestimmten symbiotischen Cyanobakterien; die anderen beiden erstgenannten Verbindungen werden offensichtlich von den Schwammzellen oder anderen, noch unbekanntem Symbioseteilnehmern gebildet.

Leider sind die meisten mit Schwämmen vergesellschaftet le-

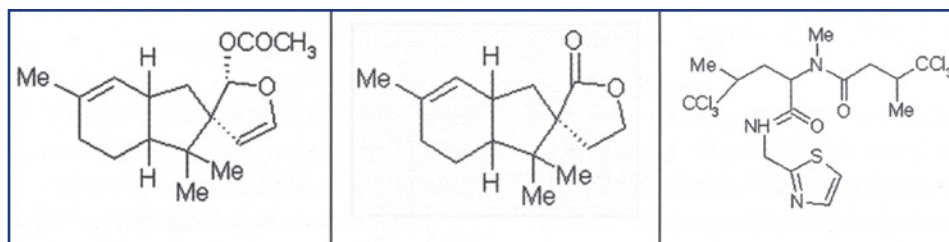


Abbildung 5: Die Strukturen von (v.l.): Spirodysin, Herbadysidolid und 13-Demethylisodysidenin.

Abbildung 6: Die Strukturen von (v.l.): Theopederin A, Onnamid A und Pederin (unten).

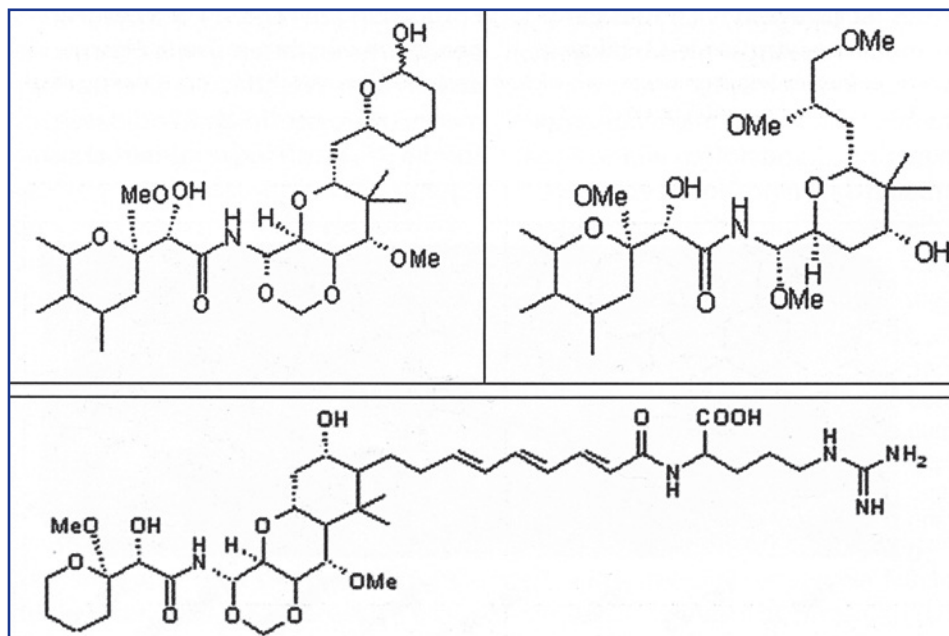




Abbildung 7: Bakterien im afrikanischen Blasenkäfer *Paederus* sp. produzieren das giftige Pederin (Foto: Jeff Delonge).

benden Bakterien außerhalb ihrer Wirte nicht (oder zumindest noch nicht) unter Laborbedingungen kultivierbar. Untersuchungen am Schwamm *Apiysina aerophoba* zeigen, dass sich über 99 Prozent der Bakterien, die mittels komplexen Analysetechniken wie der 16S rDNA-Bestimmung identifizieren kann, auf den gängigen Wachstumsmedien nicht angezchtet werden können. In solchen Fällen ist der Nachweis einer mikrobiellen Beteiligung an der Naturstoff-Biosynthese in Schwämmen naturgemäß besonders schwierig.

Mit einem Trick lassen sich dennoch weitere wichtige Informationen zur Herkunft und zum Syntheseweg der Naturstoffe einholen: In der Natur werden strukturverwandte Substanzen oft mittels sehr ähnlicher Biosynthesen gebildet, die in manchen Fällen mit leichter kultivierbaren Bakterien schon gut untersucht wurden. Ein interessantes Beispiel sind die beiden ungewöhnlichen Naturstoffe Theopederin A und Onnamid A (Abbildung 6) aus dem Schwamm *Theonella swinhoei*. Sie zeigen eine erstaunlich große strukturelle Ähnlichkeit zum Polyketidamid Pederin, einem stark giftigen Inhaltsstoff des in Afrika vorkommenden Blasenkäfers *Paederus* sp. (Abbildung 7). Von diesem weiß man, dass nicht der Käfer selbst der Produzent des Giftes ist, sondern ein gramnegatives Bakterium, das eng mit *Pseudomonas aeruginosa* verwandt ist. Mit auf diese afrikanischen

Mikroorganismen abgestimmten Gensonden konnte man ähnlich aufgebaute Erbinformationen aus den *Theonella*-Schwämmen „herausfischen“ und näher untersuchen. Dabei ergab sich, dass es sich um Gene von bislang unkultivierten bakteriellen Symbionten des Schwammes handelt, und dass damit auch Theopederin A und Onnamid A offensichtlich bakteriellen Ursprungs sind.

Okadainsäure (Abbildung 8) ist eine Verbindung, die erstmals

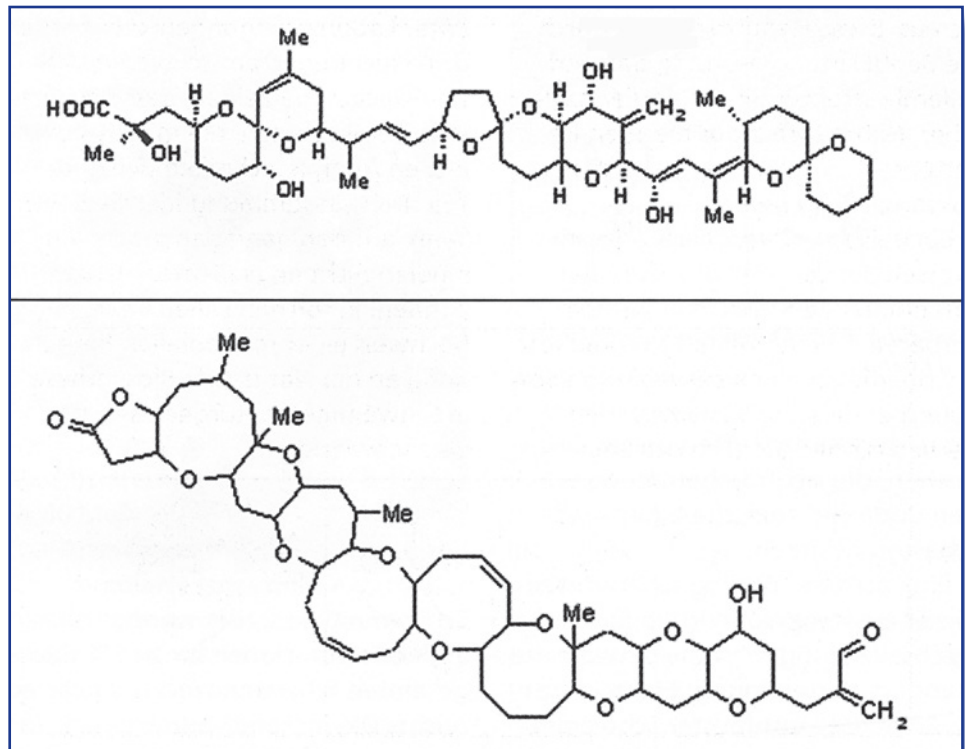
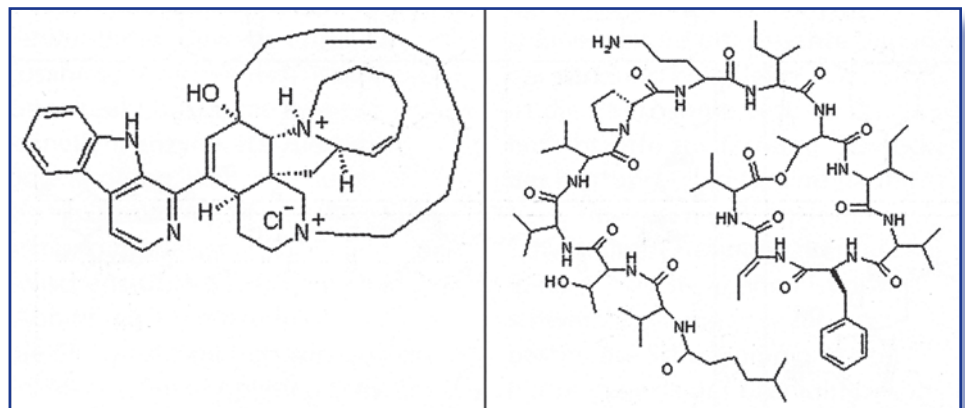


Abbildung 8: Okadainsäure und Brevetoxin A. Das Brevetoxin wird in tropischen Gegenden von der marinen Alge *Karenia brevis* gebildet. Diese tritt regelmäßig in der Karibik und im Golf von Mexiko und bildet die gefürchteten „red tides“ durch massenhafte Vermehrung dieser Algen. Giftige Stoffwechselprodukte der Algen, insbesondere die Brevetoxine, verursachen über eine Anreicherung in der Nahrungskette Massensterben von Fischen und Tieren.

Abbildung 9: Strukturen von Manzamin A (links) und Kahalalid F.



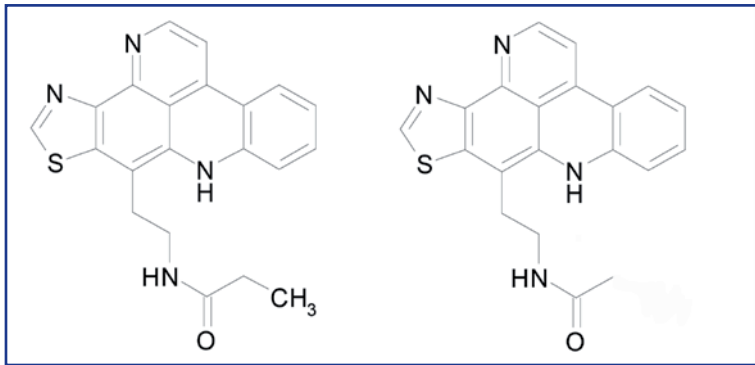


Abbildung 10: Strukturen von Kuanoniamin C (links) und Kuanoniamin D.

aus Schwämmen der Gattung Halichondria isoliert wurde. Genauere Untersuchungen zeigten, dass die Substanz von bestimmten einzelligen Algen, Dinoflagellaten der Gattung Prorocentrum, gebildet wird. Diese sind eine bevorzugte „Beute“ der Schwämme. Okadainsäure wird im Rahmen der Nahrungskette von den Schwämmen aufgenommen. Okadainsäure ist ein Proteinphosphatase-Hemmstoff und weist gewisse strukturelle Analogien zu anderen zyklischen Polyetherverbindungen aus Dinoflagellaten auf, beispielsweise zum Brevetoxin A. Auch hier ist also nahe liegend, dass die Biosynthese der Okadainsäure nicht vom Schwamm selbst, sondern von einem Fremdorganismus geleistet wird.

Das Manzamin A (Abbildung 9) konnte aus marinen Schwämmen der Gattung Xestospongia isoliert werden. Die Substanz ist von Interesse für die Arzneimittelforschung, weil sie unter anderem gegen die Erreger der Malaria aktiv ist.

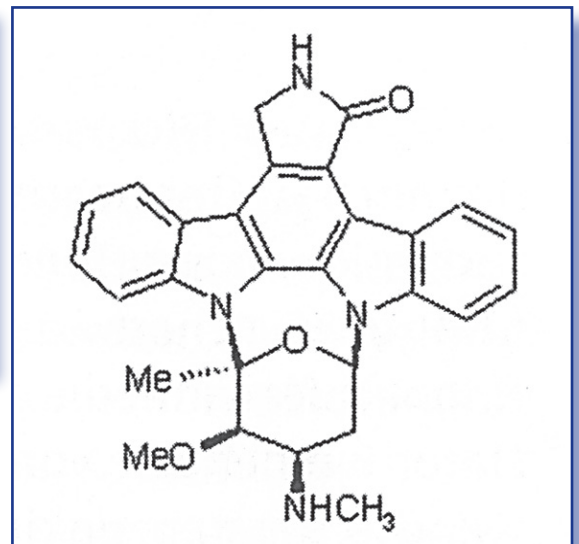


Abbildung 11: Struktur von Staurosporin.

Das Depsipeptid Kahalalid F (Abbildung 9) befindet sich derzeit als möglicher neuer Wirkstoff gegen diverse Krebserkrankungen in der klinischen Prüfung. Gefunden wurde die Substanz ausnahmsweise nicht in einem marinen Schwamm, sondern in bestimmten Schnecken, die dieses Peptid aus ihrer bevorzugten Nahrungsquelle, einer marinen Grünalge, akkumulieren.

Warum bilden marine Organismen so viele komplexe Naturstoffe?

Vor mehreren hundert Millionen Jahren trennten sich die Entwicklungswege von Land- und Meereslebewesen. Seither haben sie sich über und unter Wasser genetisch auseinandergeliebt und teilweise sehr unterschiedliche Stoffwechselwege entwickelt.

Viele Meerestiere haben eine weiche Struktur und sind am Boden festgewachsen. Wichtige Beispiele sind hier Korallen oder die Schwämme, die seit ca 500 Millionen Jahren auf der Erde nachweisbar sind und damit zu den ältesten und naturstoffchemisch interessantesten marinen Invertebraten gehören. Sie ringen auf dicht bevölkerten Riffen um ihr Überleben. Schwämme stellen für fleischfressende Organismen eine lohnende Nahrungsquelle dar, weil sie einen relativ hohen Stickstoffgehalt haben. Der Stickstoff zählt im Meer zu den limitierenden Faktoren.

Weil Schwämme vor ihren Feinden nicht weglaufen können und selten über Abwehrmechanismen wie Panzer oder Stacheln verfügen, haben manche Schwammarten ein regelrechtes Arsenal chemischer Kampfstoffe entwickelt, um das eigene Überleben zu sichern.

Die naheliegende Frage lautet nun: woran liegt es, dass Schwämme und andere marine Wirbellose von den meisten Fischen gemieden werden? Die Antwort

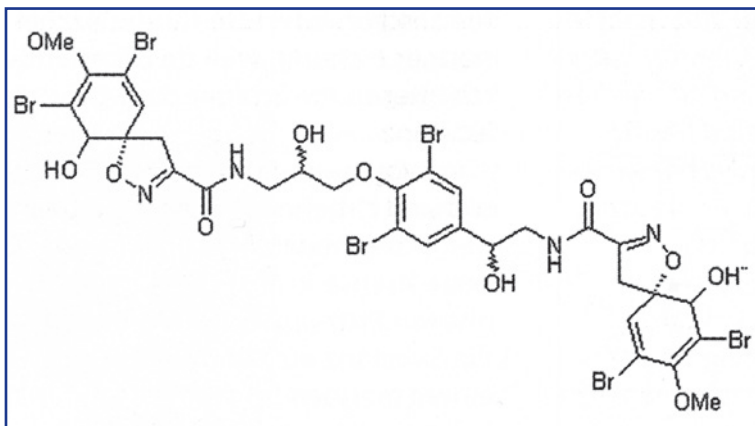
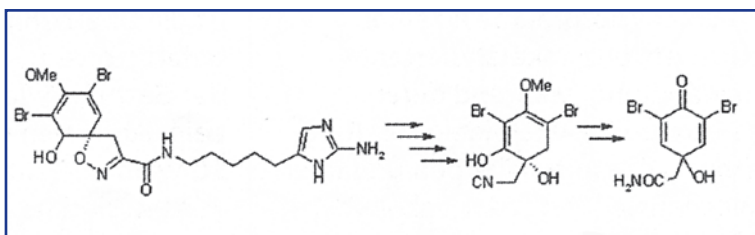


Abbildung 12: Struktur von Isofistularin-3.

Abbildung 13: Struktur von Aeroplysinin.



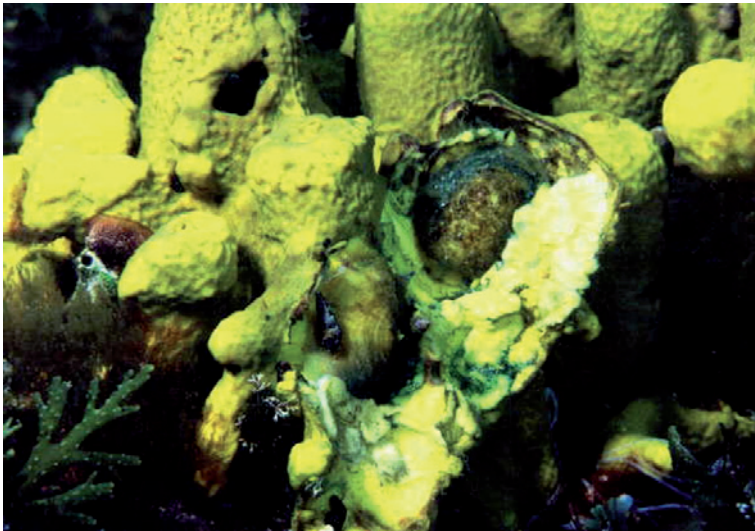


Abbildung 14: Schneckchen der Gattung Tylodina beim Abweiden von Aplysina-Schwämmen. Die Räuber sind kaum zu erkennen, weil sie Farbpigmente des Schwammes in ihr eigenes Gewebe einlagern (Foto: Erwin Köhler).

liegt eindeutig in den Naturstoffen dieser Organismen, die oft fraßhemmend wirken und/oder toxische Eigenschaften besitzen.

Ein wichtiger ökologischer Vorteil dieser außergewöhnlichen Stoffwechsellösungen ist die bewaffnete Standort-Verteidigung: Ein unlängst in der Südsee entdeckter Schwamm der Gattung *Oceanapia* lebt in wenigen Metern Tiefe auf sandigem Untergrund. Obwohl der Schwamm sehr exponiert lebt, wird er von Fischen nicht gefressen. Wissenschaftler der Universität Düsseldorf konnten die Anwesenheit verschiedener frasshemmender Schwammverbindungen nachweisen, unter diesen die beiden strukturell ungewöhnlichen Pyridoacridin-Alkaloide Kuanoniamin C und D (Abbildung 10).

Die höchsten Alkaloidkonzentrationen finden sich in den schlauchförmig exponierten Schwammteilen. Hier werden Alkaloidkonzentrationen bis zu fünf Prozent der gesamten Schwamm-trockenmasse erreicht! Die im Sand verborgenen, vor direktem Abfressen geschützten Teile des Schwammkörpers haben dagegen deutlich geringere Alkaloidkonzentrationen (weniger als 1 % des Schwamm-trockengewichtes).

Die im Pazifik beheimatete Seescheide *Eudistoma toealensis* wächst auf den unter Wasser befindlichen Wurzeln von Mangroven. Auch sie verfügt über einen effizienten chemischen Fraßschutz gegenüber Fischen. Aus dem Seescheidenextrakt gelang die Isolierung mehrerer Staurosporinderivate (Abbildung 11), die als sehr wirksame Hemmstoffe von Proteinkinasen, wie der Proteinkinase C, bekannt sind. Die Proteinkinase C mit ihren verschiedenen Isoformen stellt ein interessantes Zielmolekül für die Krebstherapie dar. Ein Staurosporin-Analogon, das 7-Hydroxystaurosporin, befindet sich aufgrund seiner Kinase-Hemmwirkung derzeit in der klinischen Prüfung als potenzieller neuer Wirkstoff für die Chemotherapie bei Krebserkrankungen.

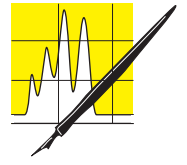
Ein anderer, erst kürzlich entdeckter Vorteil mancher mariner Naturstoffe ist der induzierte Wundschutz. Einige Arten der Schwammgattung *Aplysina* gehören zu den häufig vorkommenden Mittelmeerschwämmen. Sie leben in Höhlen oder unter felsigen Überhängen und werden in Wassertiefen ab etwa einem Meter bis 40 Meter angetroffen. Zwei *Aplysina*-Arten akkumulieren ungewöhnliche bromierte Isoxazolin-Alkaloide, die sich vom Aminosäure-Derivat 3,5-Dibromtyrosin ableiten. Auch kann die Alkaloidkonzentration in den frassgefährdeten Teil bis zu zehn Prozent des Schwamm-trockengewichtes betragen. Hauptkomponenten der *Aplysina*-Alkaloide sind in der Regel

Isofistularin-3 (Abbildung 12), Aerophobin-2 oder im Fall von *A. cavernicola* Aerothionin.

Verletzt man die Schwämme mechanisch, so kommt es im verwundeten Gewebe durch das Zusammenbrechen der intrazellulären Reaktionsräume zu einer schnellen, enzymkatalysierten Umwandlung, während derer die Isoxazolin-Alkaloide unter Ringöffnung gespalten werden und über Zwischenstufen das Aeropylsinin-1 (Abbildung 13) entsteht. Die Bio-transformation von Isoxazolin-Alkaloiden in *Aplysina*-Schwämmen ist einer der ersten bekannten Fälle für eine verwundungsinduzierte chemische Verteidigung.

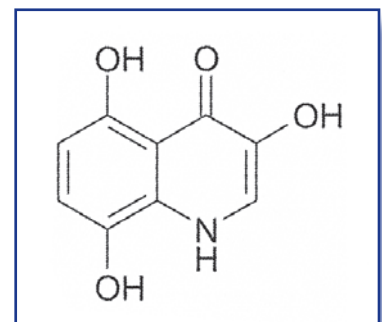
Aeropylsinin-1 zeichnet sich durch eine starke antibakterielle Wirkung gegenüber marinen Bakterien aus und wirkt außerdem cytostatisch. Damit ist die Wirkung vermutlich für den Wundschutz nach einer Verletzung des Schwammgewebes wichtig, indem sie das Eindringen von pathogenen Mikroorganismen verhindert. Die cytostatische Wirkung des Aeropylsinin-1 wurde an menschlichen Krebszellen bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass Aeropylsinin-1 ein potenter Hemmstoff der vom EGF-Rezeptor abhängigen Tyrosinkinasen ist, die am Entstehen von Krebserkrankungen beteiligt sind.

Eine weitere interessante Variante der Nutzung komplexer Naturstoffe ist die Übernahme bestimmter Gewebefarbstoffe zur Tarnung (Abbildung 14). Schnecken der Gattung *Tylo-dina* sind häufig beim Abfressen von *Aplysina*-Schwämmen zu finden. Bei Tauchgängen sind sie aber meist nur schwer zu erkennen, weil sie bestimmte Schwamm-pigmente beispielsweise das Uranidin (Abbildung 15) aufnehmen und in ihren eigenen Weichkörpern speichern. Die Schnecken weisen damit praktisch die gleiche Farbe



AUFSÄTZE

Abbildung 15: Struktur von Uranidin.



wie die Schwämme auf, die sie abweiden, und sind damit perfekt getarnt. Zusätzlich zu den Pigmenten ihrer Beutetiere speichern sie deren bromierte Isoxazolin-Alkaloide. Die Alkaloide sowie die Pigmente des Schwammes werden über den gesamten Weichkörper inklusive den Schleim, den die Schnecken bei einer Störung absondern, verteilt.

Die Erforschung der vielfältigen Wechselwirkungen zwischen marinen Invertebraten und räuberischen Fischen und anderen Fressfeinden ist ein faszinierendes Kapitel aus dem Bereich der chemischen Ökologie, die sich die Erforschung von stofflich bedingten Interaktionen zwischen verschiedenen Organismen zur Aufgabe gemacht hat. Heute sind die ursprünglich rein wissenschaftlich motivierten Studien mariner Naturstoffe auch wirtschaftlich interessant, wirken doch die Substanzen oft auch auf beim Menschen vorhandene Stoffwechselwege und sind dabei möglicherweise therapeutisch wirksam.

Kommerzialisierte marine Naturstoffe

Marine Invertebraten und ihre Naturstoffe stellen aussichtsreiche Quellen beziehungsweise Kandidaten für neue Arzneistoffe dar. Die in Teil 1 erwähnten Nucleosid-Derivate und die ihnen nachgebildeten Syntheseprodukte werden heute gegen diverse Krebsvarianten und Virusinfektionen verschrieben. Wichtige

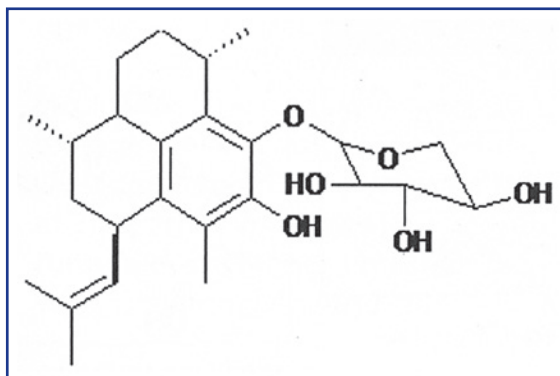


Abbildung 17: Die karibische Hornkoralle *Pseudopterogorgia elisabethae* (unten) ist Quelle des Entzündungshemmers Pseudoopterosin C (rechts).

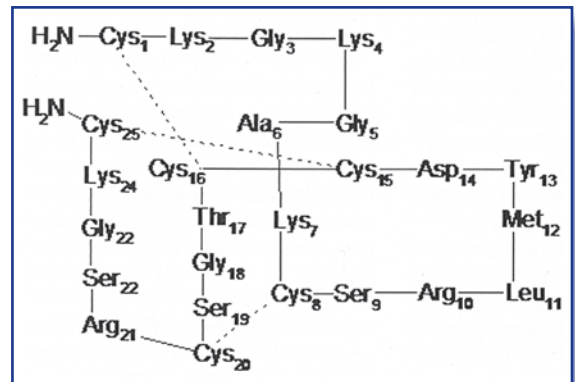


Abbildung 16: Das Kegelschnecken-Peptid Ziconotid. Beim Menschen blockiert diese Verbindung die Schmerzempfindung durch selektive Hemmung bestimmter Calciumkanäle in Nervenzellen. Es wird beispielsweise zur Behandlung chronischer Schmerzen im Krebs-Endstadium oder bei AIDS-Patienten verwendet.

Beispiele sind das Vidarabin gegen Herpes, Udicil (Cytarabin) gegen verschiedene Leukämievarianten oder Retrovir (AZT) gegen HIV-Infektionen.

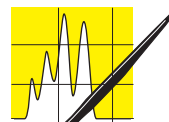
Im Jahr 2004 erfolgte in den USA die Zulassung des neuen Schmerzmittels Ziconotid (Prialt), ein Peptid aus dem Gift mariner Kegelschnecken (*Conus*-Arten), das von fischejagenden Schnecken zur schnellen Lähmung ihrer Beute eingesetzt wird (Abbildung 16).

Pseudoopterosin C ist ein entzündungshemmender Wirkstoff aus der karibischen Hornkoralle *Pseudopterogorgia elisabethae*. Er findet in der Hautcreme „Resilience“ der Marke Estee Lauder Verwendung. Eine amerikanische Firma testet weitere Anwendungen der Substanz gegen Sonnenbrand, Schuppenflechte oder als Cortisonersatz bei der Behandlung von Schuppenflechte und Neurodermitis. *P. elisabethae* wird vor den Bahamas im Meer kultiviert und jährlich im Tonnenmaßstab geerntet biotechnische Methoden zur Herstellung befinden sich in der Versuchsphase (Abbildung 17).

Marine Naturstoffe in der Erprobungsphase

Derzeit befinden sich etwa 20 weitere marine Naturstoffe beziehungsweise Naturstoffderivate in verschiedenen Phasen der klinischen Prüfung. Mit Ausnahme des aus Haien gewonnenen Squalaminlactats handelt es sich bei allen anderen Verbindungen um Inhaltsstoffe von Invertebraten, was die Bedeutung wirbelloser Organismen als Naturstoffquelle aus dem Meer nochmals bestätigt (Tabelle 1).

- Am weitesten fortgeschritten in der klinischen Prüfung ist derzeit das aus Seescheiden gewonnene Ecteinascidin 743 (ET 743) (Abbildung 18). Es befindet sich in der abschließenden Phase III zur Behandlung von Eierstock-, Prostata- und Brustkrebs sowie für einige Leukämie-Varianten. Die spanische Biotechnologie-Firma PharmaMar stellt das poten-



Name	Tierart	Verbindung	Indikation	Phase klinische Prüfung
Conus Magnus	Kegelschnecke	Ziconotid (Prialt)	Schmerzmittel	III
Ecteinascidia turbinata	Tunikate	Ecteinascidin 743 (Yondelis)	Krebs	III
Bulgula neritina	Bryozoe	Bryostatin 1	Krebs	II
Elysia rufescens / Bryopsis sp.	Schnecke / Alge	Kahalalid F	Krebs	II
Discodermia dissolute	Schwamm	Discocermolid (XAA296A)	Krebs	I
Cymbastella sp.	Schwamm	HTI-286	Krebs	II
Squalus acanthias	Hai	Squalaminlactat AE-941 (Neovastat)	Krebs	II
Aplidium albicans	Tunikate	Aplidin	Krebs	II
Agelas mauritanus	Schwamm	KRN7000	Krebs	I
Petrosia contignata	Schwamm	IPL 576,092 (HMR-4011A)	Entzündung / Asthma	II
Petrosia contignata	Schwamm	IPL 512,602	Asthma	II
Petrosia contignata	Schwamm	IPL 550,260	Asthma	I
Pseudopterogorgia elisabethae	Weichkoralle	Methopterosin	Entzündung / Wundheilung	I/II
Amphiporus lactifloreus	mariner Wurm	GTS-21	Alzheimer / Schizophrenie	I
Jorunna funebris / Reniera sp.	Schnecke / Schwamm	Zalypsis (PM00104/50)	Krebs	I
Mactromeris polynyma / Spisula polynyma	Muschel / Schnecke	ES-285 (Spisolin-285)	Krebs	I

zielle neue Krebsmedikament halbsynthetisch her und besitzt in der EU den OrphanDrug-Status zur Behandlung von Weichteilkrebs, Yondelis). (Orphan-Drug-Status: bis zu zehn Jahre Marktexklusivität als Anreiz für die Entwicklung von Medikamenten zur Therapie seltener Krankheiten).

- Bryostatin 1 wurde von amerikanischen Forschern aus dem Moostierchen Bugula neritina isoliert. Bryostatin ist wirksam gegen Tumorzellen, vor allem bei Blutkrebs. Klinische Tests an Krebspatienten laufen.
- Dolastatin 10 stammt aus einer im Indischen Ozean lebenden Schnecke. Der Stoff zeigt in Tests eine Aktivität gegen Hautkrebs und befindet sich in frühen Phasen der klinischen Erprobung.
- Mit Conotoxin erlegen Kegelschnecken der Gattung Conus ihre Beute. Das auch für Menschen lebensgefährliche Gift soll in winzigen Mengen Schmerzpatienten gegeben werden, bei denen Morphium nicht mehr hilft.
- Ein weiteres potenzielles Krebsmittel ist das Discodermolid (Abbildung 19), gewonnen aus dem karibischen Tiefseeschwamm Discodermia dissolute. Im Jahre 2004 publizierte der Basler Pharmakonzern Novartis Details über die 39-stufige (!) Totalsynthese des Wirkstoffes. Dabei wurden die Grenzen der industriellen Totalsynthese-Methode deutlich: Die Synthesewege sind viel zu lang, selbst

Tabelle 1: Naturstoffe bzw. Naturstoffderivate aus dem Meer in verschiedenen Phasen der klinischen Prüfung.

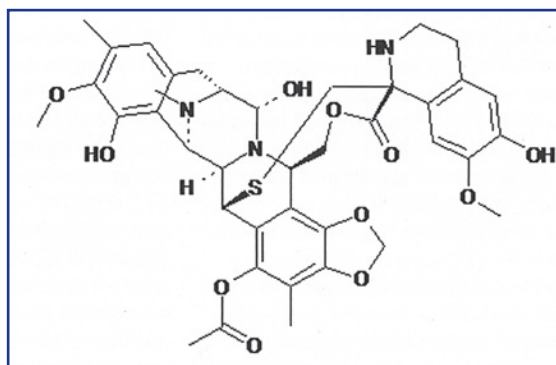
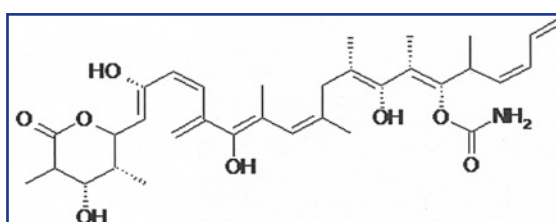


Abbildung 18: Struktur von Ecteinascidin 743.

Abbildung 19: Struktur von Discodermolid.



bei hoher Individualausbeute der Teilstufen bleibt die Endausbeute bescheiden, sodass Startmengen im Multi-Kilogramm-Bereich letztlich doch nur in Gramm-Mengen der begehrten Zielprodukte enden. Die anfallenden Kosten an Reagenzien, Lösungsmitteln und technischer Ausrüstung sind immens. Hinzu kommen Probleme bei der Planbarkeit der Stufen und der allgemeinen Reproduzierbarkeit.

Großtechnische Herstellung von marinen Wirkstoffen?

Die Novartis-Erfahrungen mit Discodermolid bestätigen ein generelles Problem der marinen Wirkstoff-Forschung: Die Substanzausbeute aus den Produzenten ist meist sehr gering, woraus sich Schwierigkeiten im Substanznachschub ergeben. Um ein Gramm Ecteinascidin 743 zu isolieren, müsste etwa eine Tonne frischer Seescheiden gesammelt werden! Noch schwieriger ist es beim potenziellen Antitumorwirkstoff Halichondrin B: eine Tonne Biomasse liefert nur gerade circa 300 mg der kostbaren Substanz.

Es ist somit klar, dass die Wildbestände an Schwämmen, Seescheiden oder anderen marinen Invertebraten die für eine pharmazeutische Großanwendung nötigen Mengen nicht liefern können. In den meisten Fällen können schon die für die klinischen Prüfungen benötigten Substanzmengen nur unter großen Schwierigkeiten beschafft werden, was die Prüfverfahren unnötig in die Länge zieht.

Zur Produktion in größerem Massstab werden heute drei Strategien verfolgt (siehe Tabelle 2).

Chemische Totalsynthesen der Naturstoffe sind zwar prinzipiell möglich, angesichts der komplexen Strukturen ökonomisch aber nicht vertretbar die Arzneimittel würden unerschwinglich. Eine alternative derzeit erprobte Strategie ist die Marikultur, d.h. die Kultivierung wirkstoffproduzierender Wirbelloser auf künstlichen Anlagen im Meer, beziehungsweise in grossen Anlagen an Land. So konnte die PharmaMar etwa 200 Gramm Ecteinascidin 743 aus über 250 Tonnen (!) Ecteinascidia turbinata produzieren, was aber nach einer Markteinführung der Substanz immer noch viel zu wenig wäre.

Glücklicherweise steht in diesem speziellen Fall mit dem aus Bakterien gewonnenen Analogen Safracin B eine Vorstufe zur Verfügung, die mittels Fermentation mit Pseudomonas-Bakterien in praktisch unbegrenzten Mengen gewonnen und über relativ wenige

synthetische Schritte zum ET 743 umgewandelt werden kann (Abbildung 20).

Eine weitere, eher auf die fernere Zukunft ausgerichtete Strategie zielt auf die Isolierung der mutmaßlichen Substanzproduzenten aus Schwämmen und anderen Invertebraten. Für den weiter oben erwähnten potenziellen Antimalaria-Wirkstoff Manzamin A ist dies bereits geglückt, in der Mehrzahl der Fälle wirft die Kultivierung von Symbionten aus Schwämmen und anderen Invertebraten aber noch unüberbrückbare Probleme auf, da es nicht gelingt, geeignete Medien und Kultivierungstechniken zu finden. Hier könnte die Klonierung von Biosynthesegenclustern aus Symbionten wie für die Verbindungen Theopederin A und Onnamid A aus dem Schwamm Theonella swinhoei beschrieben Erfolg versprechen.

Bereits teilweise erfolgreich waren die molekularbiologischen Arbeiten beim Bryostatin: Auch hier ist mit grösster Sicherheit ein Bakterium der eigentliche Naturstoffproduzent. In Aquarien gehaltene Exemplare des Meeresschwammes B. neritina reagieren z. B. auf eine Behandlung mit Antibiotika durch Verringerung der Anzahl symbiotisch lebender Bakterien und Abnahme des Gehaltes an Bryostatinen. An der Biosynthese der makrozyklischen Grundstruktur der Bryostatine sind wahrscheinlich komplex aufgebaute Polyketidsynthesen beteiligt.

Wenn ihre Expression in heterologen Systemen gelingt, könnte so das Nadelöhr des Nachschubs an marinen Wirkstoffen überwunden werden. Für die Suche nach Arzneistoffen aus dem Meer wäre das ein entscheidender Durchbruch.

Wer ist Eigentümer der neu entdeckten Wirkstoffe?

Im Jahr 1991 geriet der Pharmakonzern Merck in die Schusslinie, weil er sich für das Handgeld von einer Million US-Dollar das Recht erkaufte, Costa Ricas Nationalparks nach biologischen Schätzen zu durchforsten.

Seither geht in vielen Entwicklungsländern die Angst vor sogenannter Biopiraterie um, bei der mögliche neue Wunderdrogen ausser Landes geschmuggelt und später Blockbuster-Umsätze ohne Beteiligung des Herkunftslandes gemacht werden. Staaten wie die Philippinen und Costa Rica haben inzwischen den Zugang zu ihren genetischen Ressourcen gesetzlich eingeschränkt – und sind dabei möglicherweise

Tabelle 2: Drei Strategien zur Produktion mariner Pharmaka in größerem Maßstab.

Entwicklungsphase	Bedarf (g)	Herkunft
Substanzcharakterisierung	0,1	• Natürliche Herkunft
Präklinisch	5	• Chemische Total- o. Hemisynthese
Klinische Tests	50	• Marikultur
Kommerzielle Produktion	> 1000	• Fermentation / Biotechnologie

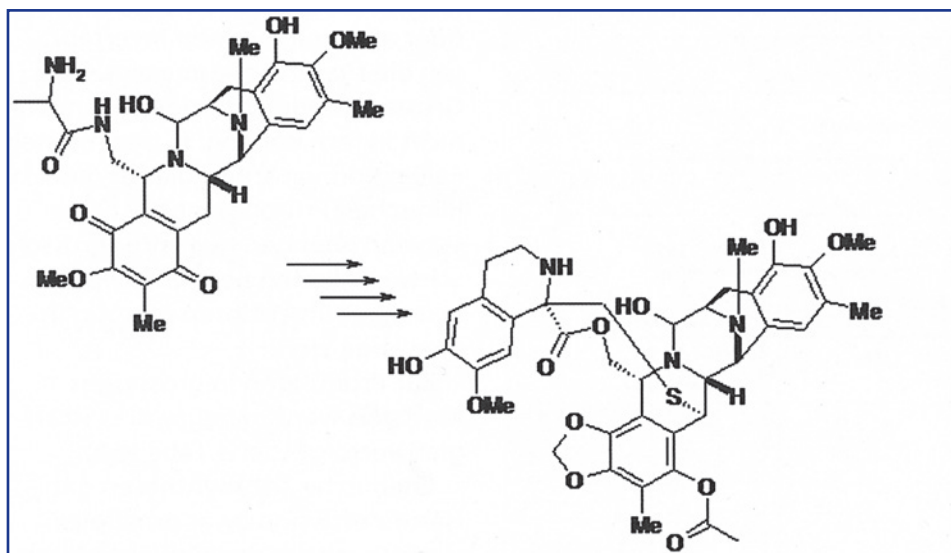
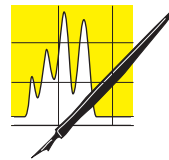


Abbildung 20: Ausgangs- und Endverbindungen der Ecteinascidin 743-Synthese. Das links gezeigte Edukt Safracin B wird mittels einer mikrobiellen Fermentation hergestellt und dann in einer mehrstufigen Hemi-Synthese in ET 743 (rechts) umgewandelt.

über das Ziel hinausgeschossen: Angesichts horrender Geldforderungen verzichtet z.B. das Scripps-Institut inzwischen darauf, in philippinischen Gewässern nach Proben zu tauchen.

Vorbildlich hat das amerikanische Krebsinstitut NCI den Konflikt um die Biodiversität gelöst: Stoßen die Forscher auf eine aussichtsreiche Substanz, melden sie den Stoff zum Patent an, um einen unkontrollierten Zugriff der Industrie abzuwehren. Lizenzen vergibt das NCI nur an Unternehmen, die sich verpflichten, das Herkunftsland an der Entwicklung des Medikaments zu beteiligen – und an zukünftigen Erlösen.

Ausblick

Die oben gezeigten Ansätze zeigen das ungeheure Potential der Naturstoffforschung im Meer. Ein bisher nur wenig untersuchter Lebensraum sorgt mit neu entdeckten Lebewesen und bioaktiven Naturstoffen beinahe täglich für Überraschungen. Aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit der Organismen, den komplizierten chemischen Strukturen und der extrem hohen biologische Aktivität wird die Entwicklung neuer Pharmazeutika auch in Zukunft eine große Herausforderung sein. Ein langer und steiniger Weg zu einem großen Ziel!

CLB

Literatur:

1. Dubilier, N. et al. «Symbiotic diversity in marine animals: the art of harnessing chemosynthesis» *Nature Reviews Microbiology* 6, 725-740, October 2008.
2. Proksch, P. et al «Drugs from the Sea Opportunities and Obstacles» *Mar. Drugs*, 1, 5-17,2003.
3. Proksch, P. et al. «Implications of marine biotechnology on drug discovery». In: *Frontiers in Marine Biotechnology*. Horizon Bioscience, Norfolk, 2006.
4. Newman, D.J. et al. «Natural products as sources of new drugs over the last 25 years». *J. Nat. Prod.*, 70:461-77, 2007.
5. Simmons, T.L. et al «Biosynthetic origin of natural products isolated from marine microorganism-invertebrate assemblages» *Proc. Natl. Acad. Sei. USA*. 105. 4587-4594, 2008.
6. Mickel SJ. «Toward a commercial synthesis of (+)-discodermolide» *Curr Opin Drug Discov. Devel.*, 869-81, 2004.

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

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

Alles Repetito – oder was???

Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

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

ISBN 3-9810449-0-8



9 783981 044904

Bulmahn
Kickuth

Alles Repetito – oder was???

Rubikon

Alles Repetito – oder was???

fragt der Bachelor die Laborantin



Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Abo-Bestellcoupon

JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 100,00 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 13,60 Euro, Ausland: 24,40 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

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

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für 100,00 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem MEMORY-Teil (Firmen- und Bibliothekenabos mit Sonderpreis; siehe www.clb.de).

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

FUTUREPHASELAB Heute: „Geheimer“ Eingang des Labors für marine Pharma-Wirkstoffe



Polarisation, Charge-Transfer und semiempirische molekulare Simulationen

Peter Pinski, Konz

Methoden aus der Theoretischen Chemie finden vielfältige Verwendung bei der Nachbildung molekularer Systeme auf Computern. Ob in der Chemie beim Aufspüren von Reaktionspfaden auf heterogenen Katalysatoren, in der Biologie bei der Berechnung von Proteinfaltungen oder in der Materialforschung bei der Simulation von Materialien unter extremen Bedingungen, Computersimulationen liefern Einblicke in verschiedene Probleme, die experimentell nur schwer zugänglich sind. Solche Verfahren können verschiedene Forschungsbereiche auf vielfältige Weise unterstützen. Für die Theoretische Chemie sind zwei Prozesse von Bedeutung: das stetige (exponentielle) Wachstum der Rechenleistung und die fortwährende Optimierung bestehender und die Entwicklung neuer Methoden. Schnellere Computer erlauben es, bestehende Rechenverfahren auf immer größere, kompliziertere Probleme anzuwenden. Alleine damit ist es jedoch nicht getan; gerade die genauen, übertragbaren Methoden wie Dichtefunktional- und ab initio-Rechnungen skalieren derzeit meistens noch mit mindestens der dritten Potenz der Systemgröße, oder noch weitaus höher. Eine Vertausendfachung der Rechenleistung bedeutet, dass die betrachteten Systeme bei derselben Rechenzeit lediglich zehnmals so kompliziert sein können, oder noch weniger. Darum ist es wichtig, bestehende Verfahren zu optimieren und neue, effizientere zu entwickeln, die die bestehende Rechenleistung besser ausnutzen.

Traditionell kann zwischen zwei verschiedenen Ansätzen unterschieden werden: klassische Kraftfelder und quantenmechanische Verfahren. Kraftfelder beschreiben die Energien und Kräfte zwischen den Atomen durch parametrisierte Funktionen, die von

einer Reihe von Variablen abhängen können, z.B. den Abständen der Atome, Bindungswinkeln, Torsionswinkeln usw. Quantenmechanische Verfahren finden hingegen Näherungslösungen für die Schrödingergleichung; das Ausmaß der Näherung hängt stark vom Verfahren ab und es gibt eine große Bandbreite verschiedener Methoden, angefangen bei semiempirischen Verfahren, mit welchen ohne größeren Aufwand Systeme aus Tausenden Atomen simuliert werden können, die aber weniger genau und stark parametrisiert sind, hin zu hochgenauen ab initio-Verfahren, deren einziger Parameter Naturkonstanten sind, die jedoch nur auf einige Atome oder gar nur wenige Elektronen angewendet werden können.

Das große Problem der Kraftfelder ist die fehlende Übertragbarkeit ihrer Parameter. Ändert sich die chemische Umgebung von Atomen und Molekülen, lassen sich die Parameter nicht mehr anwenden. Dies macht es schwierig, etwa chemische Reaktionen mithilfe von Kraftfeldern zu simulieren.

Während mit genauen Rechnungen¹ Systeme mit Dutzenden, Hunderten, in Ausnahmefällen vielleicht sogar über tausend Atomen simuliert werden können, haben Kraftfelder keineswegs ausgedient: sie ermöglichen Simulationen noch weitaus größerer Systeme über längere Zeitskalen. Auch die Zeitskala hat neben der Systemgröße eine wichtige Bedeutung: Soll ein System über eine Gesamtzeit von einer Nanosekunde simuliert werden und wird eine Femtosekunde als Zeitschritt gewählt (etwa bei Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Simulationen), so müssen eine Million(!) Einzelpunktrechnungen durchgeführt werden. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Schemata entwickelt wurden, die die Vorteile beider Methoden kombinieren, z.B. die QM/MM-Rechnungen (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics), bei denen die chemisch aktiven Zentren eines Systems mit genauen Verfahren und der große Rest mit Kraftfeldern behandelt wird. Es ist daher wünschenswert, Verfahren zu haben, welche sich in der Lücke zwischen klassischen Kraftfeldern und genauen Rechenverfahren befinden.

¹ Als "genau" werden im Folgenden alle Verfahren betrachtet, die mindestens die Qualität gängiger Kohn-Sham-Dichtefunktionalrechnungen bieten.



Der Autor

Peter Pinski erzielte mit dieser Arbeit über theoretische Chemie den Bundessieg Chemie im diesjährigen Wettbewerb „Jugend forscht“. Im vergangenen Jahr machte er am Max-Planck-Gymnasium Trier Abitur. Anschließend leistete er Zivildienst bei den Lebenshilfe-Werken Trier, einer Behindertenwerkstatt. Jetzt will er „in Richtung Naturwissenschaften“ studieren.

den. Eine Genauigkeit und Übertragbarkeit vergleichbar mit der von ab initio-Verfahren bei gleichzeitiger Einfachheit von Kraftfeldern kann selbstverständlich nicht erwartet werden - es ist jedoch sinnvoll, auf einen guten Kompromiss zwischen beidem hinzuwirken.

Eine Reihe semiempirischer Methoden auf Basis des Hartree-Fock-Verfahrens existiert bereits seit Jahrzehnten. Dabei wurden im einfachsten gängigen ab initio-Verfahren Hartree-Fock besonders aufwändige Rechenelemente durch empirische Parameter ersetzt, sodass Rechnungen stark vereinfacht sind. Da dabei jedoch einzelne Orbitale berechnet werden, sind solche Verfahren immer noch verhältnismäßig aufwendig; in den einfachsten Fällen (Extended-Hückel- bzw. Tight-binding-Näherungen) werden sie zudem modernen Anforderungen an die Qualität von Rechenergebnissen insbesondere in der Chemie längst nicht mehr gerecht, die aufwendigeren Verfahren sind hochgradig parametrisiert. Einige Ansätze versuchen daher, auf Basis der Dichtefunktionaltheorie eine semiempirische Methode zu entwickeln, welche nicht einzelne Orbitale berechnet, sondern die Elektronendichte von Atomen und Molekülen. Solche Methoden wurden mit dem Ziel entwickelt, die Polarisation von Atomen und Molekülen unter dem Einfluss externer Potentiale sowie die Ladungsübertragung zwischen einzelnen Atomen in Molekülen zu behandeln ("Charge-Transfer"). Gerade bei letzterem scheitern solche Methoden systematisch, und die bisherigen Ansätze, dies zu beheben, sind nicht unbedingt zufriedenstellend.

Da solche semiempirischen Dichtefunktionalmethoden jedoch grundsätzlich das Potenzial haben, Kraftfelder dahingehend zu erweitern, dass Atome und Moleküle in diversen, sich verändernden chemischen Umgebungen betrachtet werden können, wird in dieser Arbeit untersucht, wie die Methoden sich weiterentwickeln und verbessern ließen.

In dieser Arbeit werden neben den bestehenden Ansätzen der semiempirischen Dichtefunktionaltheorie und einem eigenen Ansatz auch einige Grundlagen der allgemeinen Theoretischen Chemie aufgeführt. Auf diese Weise können zum einen wichtige konzeptionelle Begriffe aus der Quantenchemie eingeführt werden, die auch in dieser Arbeit von Bedeutung

sind. Zum anderen sind genaue Verfahren die beste Möglichkeit, um empirische oder semiempirische Methoden zu parametrisieren und zu überprüfen; damit ist ein Grundverständnis dieser Verfahren für ihre Anwendung notwendig.

Grundlagen

Das Vielelektronenproblem

Das Verhalten von Elektronen in Molekülen beschreibt die Quantenmechanik.³ Da Atomkerne viel schwerer sind als Elektronen, ist es meistens hinreichend, die Atomkerne als Punktladungen zu betrachten und nur die Elektronen quantenmechanisch zu behandeln, dies wird auch als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet. Das Verhalten der Elektronen wird im Allgemeinen durch die Schrödingergleichung beschrieben, die in ihrer zeitunabhängigen Form für N Elektronen und M Kerne mit den Positionen \mathbf{R}_a und Ladungen Z_a für ein System ohne externes Potential folgende Form hat:⁴

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) = E\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)$$

$$\hat{H} = \sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

Zur Berücksichtigung des Spins enthalten die Elektronenkoordinaten \times die räumlichen Koordinaten \mathbf{r} und eine Spinkoordinate ω : $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$. Da Elektronen nichtunterscheidbare Fermionen sind, muss die Wellenfunktion antisymmetrisch sein, also bei der Vertauschung zweier Koordinaten ihr Vorzeichen ändern:

$$\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_i \dots \mathbf{x}_j \dots \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_j \dots \mathbf{x}_i \dots \mathbf{x}_N). \quad (2)$$

Die Spinkoordinate an sich hat keine festgelegte physikalische Bedeutung. Sie ist das Argument der Spinfunktionen α und β , die dem jeweiligen Elektronenspin entsprechen. Die einzige mathematische Eigenschaft der Spinfunktionen, die festgelegt werden muss, ist ihre Orthonormalität:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

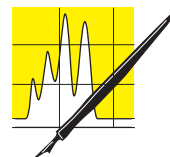
Tabelle 1: Atomare Einheiten (Quelle: [1]).

Physikalische Größe	Naturkonstante	Umrechnungsfaktor
Länge	a_0	$5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Masse	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ladung	e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energie	E_a	$4,3598 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Drehimpuls	\hbar	$1,0546 \text{ Js}$
Elektrisches Dipolmoment	ea_0	$8,4784 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$
Elektrische Polarisierbarkeit	$e^2 a_0^2 E_a^{-1}$	$1,6488 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$
Elektrisches Feld	$e^{-1} a_0^{-1} E_a$	$5,1423 \cdot 10^{-11} \text{ V m}^{-1}$
Wellenfunktion	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$

² Hiermit ist gemeint, welche Ladung die Atome aufeinander bei der Bildung eines Moleküles übertragen und welche Partialladungen sie im Molekül im Grundzustand haben - es geht nicht um Charge-Transfer-Übergänge bei Metallkomplexen, bei welchen Elektronen angeregt werden.

³ In dieser Arbeit kann nur eine Übersicht über einige Aspekte der Quantenchemie gegeben werden. Für ausführlichere Darstellungen sei auf Lehrbücher wie [1] oder [2] verwiesen.

⁴ Die Gleichung ist in atomaren Einheiten dargestellt. Sofern nicht anders genannt, werden in der gesamten Arbeit nur noch atomare Einheiten verwendet. Sie sind so gewählt, dass unter ihrer Verwendung die meisten quantenmechanischen Naturkonstanten nicht mehr explizit mitgeführt werden müssen, da sie in dem Einheitensystem den Wert 1 annehmen ($a_0 = m_e = e = \hbar = 1$). Die Umrechnungsfaktoren für SI-Einheiten sind in Tabelle 1 vermerkt.



AUFSÄTZE

Wie solche Funktionen angewendet werden, ist im nächsten Abschnitt zu sehen.

Es verbleibt die Frage, wie man die Wellenfunktionen findet. Eine theoretische Antwort darauf liefert das Variationsprinzip. Es besagt, dass aus der Menge aller antisymmetrischen, normalisierten N-Elektronen-Funktionen – von denen im Regelfall nur eine Teilmenge überhaupt Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind – diejenige die Grundzustandseigenfunktion ist, die den Energieerwartungswert $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ minimiert. Im Folgenden wird beschrieben, wie solche Funktionen in der Praxis gefunden werden können.

Das Hartree-Fock-Verfahren

Die exakten Wellenfunktionen für Systeme nichtwechselwirkender Fermionen sind Slaterdeterminanten:

$$\Phi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4)$$

Dabei sind ϕ_i die orthonormalen Spinorbitale. Da es sich bei der Slaterdeterminante um die einfachste antisymmetrische Wellenfunktion handelt, wird diese Wellenfunktion im Hartree-Fock-Verfahren als eine Näherung für die tatsächliche Grundzustandsfunktion des Hamiltonoperators verwendet. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Spinorbitale zu definieren. Zum einen gibt es die eingeschränkten Hartree-Fock-Verfahren, bei denen die räumlichen Anteile ψ_i der Orbitale für gepaarte Elektronen gleich sind und die Orbitale sich nur durch ihre Spinfunktion unterscheiden:

$$\begin{aligned} \phi_{2i-1} &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_{2i} &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad (5)$$

Enthält das System nur gepaarte Elektronen, also nur abgeschlossene "Nebenschalen", so wird die Variante Restricted Closed-Shell Hartree-Fock (RHF) genannt, enthält das System auch ungepaarte Elektronen, also nicht abgeschlossene Schalen, so handelt es sich um Restricted Open-shell Hartree-Fock (ROHF). Im Gegensatz dazu unterliegen beim uneingeschränkten Hartree-Fock (Unrestricted Hartree-Fock, UHF) alle Spinorbitale keinen Einschränkungen bezüglich des räumlichen Anteils:

$$\begin{aligned} \phi_{2i-1} &= \psi_{i\alpha}(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_{2i} &= \psi_{i\beta}(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad (6)$$

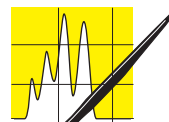
Bei UHF-Rechnungen an geschlossenschaligen Systemen ergeben sich, bis auf bestimmte Ausnahmen, für gepaarte Elektronen dieselben räumlichen Orbitale $\psi_{i\alpha} = \psi_{i\beta}$, sodass das Ergebnis dem einer RHF-Rechnung entspricht. Im Falle offenschaliger Systeme liefern ROHF-Rechnungen hingegen ein anderes Ergebnis als UHF-Rechnungen, denn in diesem Fall liegen Elektronen unterschiedlichen Spins in verschiedenen Anzahlen vor. Während eine ROHF-Rechnung für gepaarte Elektronen die gleichen räumlichen Orbitale erzwingt, unterscheiden diese sich bei einer UHF-Rechnung $\psi_{i\alpha} \neq \psi_{i\beta}$. Gemäß dem Variationsprinzip liefert UHF damit niedrigere Energien als ROHF.

Der Energieerwartungswert der Slaterdeterminante berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \phi_i | \hat{J}_{ij} | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_{ij} | \phi_j \rangle \\ \hat{h}_i &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \\ \hat{J}_{ij} &= \left\langle \phi_j(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_j(\mathbf{x}_j) \right\rangle \\ \hat{K}_{ij} | \phi_i(\mathbf{x}_i) \rangle &= \left\langle \phi_j(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \phi_i(\mathbf{x}_j) \right\rangle | \phi_j(\mathbf{x}_i) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

Slaterdeterminanten lassen sich auch als Eigenfunktionen des Fock-Operators \hat{F} auffassen.

$$\hat{F} = \sum_i \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \quad (8)$$



\hat{J}_{ij} ist der Coulomb-Operator, der der klassischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen entspricht. \hat{K}_{ij} ist der Austausch-Operator, der aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion hervorgeht und kein klassisches Analogon hat. Beides sind symmetrische Operatoren, und für die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst heben sie sich gegenseitig auf: $\hat{J}_{ii} = \hat{K}_{ii}$. Der Austauschoperator wirkt nur auf Elektronen gleichen Spins, für Elektronen verschiedenen Spins verschwindet der Ausdruck. Die räumlichen Orbitale werden als Linearkombination aus Basisfunktionen gebildet. Meistens bestehen Basisfunktionen aus Gauß-Funktionen multipliziert mit einem sphärischen harmonischen oder einem kartesischen Faktor, bei den meisten Basissätzen werden mehrere primitive Basisfunktionen zu einer einzelnen orbitalähnlichen Basisfunktion linearkombiniert. Integrale über solchen Basisfunktionen lassen sich analytisch berechnen.

$$\begin{aligned} \chi(r, \theta, \varphi) &= \sum_i \alpha_i Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta_i r^2} \quad \text{oder} \\ \chi(x, y, z) &= \sum_i \alpha_i x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta_i r^2}, \quad l_x + l_y + l_z = l \\ \psi_i &= \sum_j c_{ij} \chi_j \end{aligned} \tag{9}$$

Qualität und Größe eines Basissatzes sind entscheidende Kriterien für die Bewertung der Ergebnisse einer Rechnung.

Um die Orbitale und damit die entsprechenden physikalischen Größen zu erhalten, müssen die Koeffizienten der Orbitale so bestimmt werden, dass die Energie gemäß dem Variationsprinzip minimal wird. Dies geschieht iterativ, im Falle von RHF mithilfe der Roothaan-Hall-Gleichungen, die ein Eigenwertproblem darstellen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \tag{10}$$

Dabei sind die Elemente der Matrix \mathbf{F} Integrale über die Basisfunktionen und den Fockoperator $\hat{F}_{ij} = \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle$ welche wiederum von den schon berechneten Orbitalen abhängig sind, die Matrix \mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix über die Basisfunktionen, \mathbf{C} beinhaltet die Koeffizienten und ϵ ist eine Diagonalmatrix mit den Energieeigenwerten der einzelnen Orbitale. In der Regel sind in der Lösung sowohl besetzte wie unbesetzte (virtuelle) Orbitale enthalten. Da die Iterationen so lange durchgeführt werden, bis die Energie konstant bleibt, wird die erhaltene Lösung auch als selbstkonsistent bezeichnet.

Indem Vereinfachungen eingeführt werden, etwa Verminderung der Anzahl der Basisfunktionen, Ersetzen eines Teils oder aller Integrale in der Fock-Matrix durch empirische Parameter, oder Umwandlung der Überlappungsmatrix zu einer Diagonalmatrix lassen sich zahlreiche semiempirische Verfahren entwickeln.

Elektronenkorrelation

Bei der Slater-Determinante handelt es sich nur um eine Näherung für die tatsächliche Wellenfunktion, darum sind mit dem Hartree-Fock-Verfahren berechnete Energien zu hoch. Die einzelne antisymmetrische Wellenfunktion erzwingt das Fehlen der Coulomb-Korrelation: insbesondere Elektronen unterschiedlichen Spins sind im statistischen Mittel zu nahe beieinander und stoßen sich somit zu stark ab.

Eine Möglichkeit, aus Determinanten eine exakte Wellenfunktion zu erhalten, besteht darin, eine Linearkombination aller Slaterdeterminanten zu bilden, d.h. zu der Grundzustandsdeterminante alle einfach angeregten, zweifach angeregten, ..., N-fach angeregten Determinanten zu addieren.

$$\Psi = a_0 \Phi_0 + \sum_i^r a_i^r \Phi_i^r + \sum_{\substack{i < j \\ r < s}} a_{ij}^{rs} \Phi_{ij}^{rs} + \sum_{\substack{i < j < k \\ r < s < t}} a_{ijk}^{rst} \Phi_{ijk}^{rst} + \dots, \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \tag{11}$$

Dabei wird jeweils ein Elektron aus Spinorbital i in r , aus j in s , ... angeregt. Da die Determinanten Eigenfunktionen des Fock-Operators sind, bilden sie, bei unendlich vielen angeregten Zuständen, eine Basis, in der sich alle Lösungen der Schrödingergleichung darstellen lassen. Dieses Verfahren wird als Configuration Interaction (CI) bezeichnet. Bei tatsächlichen Rechnungen ist der Basissatz für die Orbitale beschränkt und es gibt nur endlich viele Determinanten. Dennoch müssen so viele Determinanten berücksichtigt werden, dass volle CI-Rechnungen, die praktisch exakte Lösungen liefern, nur für Systeme mit wenigen Elektronen durchgeführt werden können.

Für die meisten Fälle muss das CI-Verfahren daher vereinfacht werden. Es gibt jedoch auch Verfahren, die nicht direkt auf CI aufbauen, z.B. die Møller-Plesset-Störungstheorie oder Coupled-Cluster-Methoden.

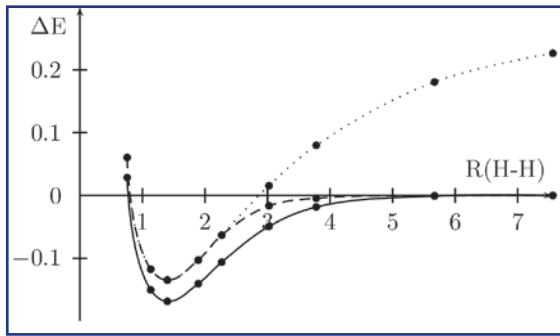


Abbildung 1: Dissoziationsenergie von Wasserstoff mit RHF (gepunktet), UHF (gestrichelt) und CI (durchgezogen).

Determinanten berücksichtigt werden, da sie alle einen recht großen Anteil an der Gesamtwellenfunktion ausmachen. Hier handelt es sich um statische Korrelation.

Ein Beispiel, für das statische Korrelation eine Bedeutende Rolle spielt, ist das Brechen von Bindungen. In Abbildung 1 sind Dissoziationskurven eines Wasserstoffmoleküls zu sehen, einmal mit RHF, einmal mit UHF und einmal mit CI berechnet. Die Energiewerte wurde mit dem Programmpaket GAMESS [3] unter Benutzung eines 6-31G**-Basissatzes berechnet. In der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie ist der Unterschied zwischen den HF- und den CI-Ergebnissen auf dynamische Korrelation zurückzuführen. Im dissoziierten Zustand jedoch führt RHF zu weitaus höheren Energien als CI und auch UHF - eine Folge der statischen Korrelation. UHF führt zwar zu richtigen Energien, jedoch wird dabei eine Spinkontamination eingeführt.

Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie⁵ (DFT) ist die zentrale Variable die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, die sich durch Integration aus der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ergibt.

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (12)$$

Der Hamiltonoperator lässt sich zerlegen in einen Anteil $\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{ee}$ der den kinetischen Operator der Elektronen \hat{T} und ihre Wechselwirkung \hat{V}_{ee} untereinander enthält sowie in ein lokales Potential v , das etwa die Wechselwirkung mit den Atomkernen oder mit anders gearteten Potentialen beschreibt.

$$E = \langle \Psi | \hat{F} + v(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

Die Dichtefunktionaltheorie löst die explizite Abhängigkeit des elektronischen Terms von der Wellenfunktion auf und ersetzt diesen durch ein Energiefunktional, welches nur von der Elektronendichte abhängt.

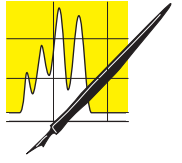
$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

Der Vorteil ist, dass die Elektronendichte nur eine Funktion der drei Raumkoordinaten ist, während der räumliche Anteil der Wellenfunktion von $3N$ Parametern abhängig ist.

Eine Legitimation für dieses Vorgehen bieten die Hohenberg-Kohn-Theoreme. Das erste Theorem besagt, dass eine Grundzustandselektronendichte ρ das zugehörige Potential v bis auf eine additive Konstante eindeutig bestimmt. Der Beweis dafür lautet wie folgt: Gäbe es zwei Potentiale v_1 und v_2 , deren zugehörige Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 sich zu derselben Elektronendichte ρ integrieren, so gälte aufgrund des Variationsprinzips:

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{F} | \Psi_2 \rangle + \int v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi_2 | \hat{F} | \Psi_2 \rangle + \int v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E_2 + \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (15)$$

⁵ Es sei hier auf Literatur wie [4] oder [5] verwiesen.



$$\begin{aligned}
 E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{F} | \Psi_1 \rangle + \int v_2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= E_1 - \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Addition von (15) und (16) ergibt $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$, was ein Widerspruch ist. Somit gibt es keine zwei Potentiale $v_1 - v_2 \neq \text{const.}$, die dieselbe Grundzustandsdichte ergeben. Da die Elektronendichte zum einen das Potential und damit den Hamiltonoperator und zum anderen die Elektronenzahl bestimmt, bestimmt sie damit auch eindeutig die Wellenfunktion. Voraussetzung für dieses Theorem ist jedoch, dass die Dichte nicht entartet ist, d.h. dass ein Hamiltonoperator keine zwei verschiedenen Eigenfunktionen hat, die sich zu derselben Elektronendichte integrieren.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass die Elektronendichte variationell ist. Für eine Probefunktion ρ gilt im Vergleich zu der tatsächlichen Grundzustandsdichte ρ_0 nämlich stets:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[\rho_0]
 \tag{17}$$

Weiterhin wird für die Gültigkeit dieser Theoreme jedoch vorausgesetzt, dass die Elektronendichte v -repräsentabel ist, d.h. dass es tatsächlich einen Hamiltonoperator mit dazugehörigem Potential v gibt, dessen Grundzustandsfunktion sich zur vorhandenen Dichte integriert.

Bei der Constrained-Search-Formulierung muss die Elektronendichte nur N -repräsentabel sein, d.h. sich zu einer bestimmten Elektronenzahl integrieren, kann also auch entartet sein. Es wird eine Wellenfunktion gesucht, die sich zu ρ integriert und unter dieser Bedingung den Energieerwartungswert minimiert.

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Das Funktional F ist also unabhängig vom externen Potential, da die Wellenfunktion nur durch die Elektronendichte bestimmt wird. Wird bei einem gegebenen Potential die Grundzustandsdichte gesucht, so gilt also auch hier das Variationsprinzip.

Die Suche nach der Grundzustandsdichte für eine Teilchenzahl N lässt sich als eine Euler-Lagrange-Gleichung formulieren:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0
 \tag{19}$$

Dichtefunktionale

Es ist zwar bewiesen, dass ein universelles Dichtefunktional existiert, aber es ist keine triviale Form bekannt, die lediglich von der Elektronendichte abhängt. Es gibt eine ganze Reihe von Näherungen, aber keines dieser Funktionale ist für eine zufriedenstellende Berechnung der Gesamtenergie in der Chemie verwendbar.

Eine Möglichkeit, dennoch relativ genaue Berechnungen durchzuführen, bietet das Kohn-Sham-Verfahren. Es stellt zu einem elektronischen System ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem auf. Dieses Referenzsystem hat dieselbe Dichte wie das wechselwirkende System, unterliegt jedoch einem anderen externen Potential und seine Wellenfunktion ist eine Slaterdeterminante.

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= \left\langle \Psi_{KS} \left| \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(\mathbf{r}_i) \right| \Psi_{KS} \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle + \int v_{KS}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= T_S[\rho] + \int v_{KS}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})
 \tag{21}$$

v_{KS} enthält nicht nur das externe Potential, welches auf das wechselwirkende System wirkt, sondern berücksichtigt auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, hängt also selbst wiederum von der Dichte ab. Das Energiefunktional lässt sich somit in die folgenden Funktionale unterteilen:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (22)$$

T_S ist das oben definierte Funktional für die kinetische Energie des nichtwechselwirkenden Referenzsystems, J ist das klassische Coulomb-Funktional und E_{XC} beinhaltet Austausch und Korrelation. T_S entspricht jedoch nicht T , welches die kinetische Energie des wechselwirkenden elektronischen Systems beschreibt. Es ist allerdings möglich, mithilfe eines theoretischen Konzeptes – der adiabatischen Verknüpfung – zu zeigen, dass $E_{XC}[\rho]$ in seiner exakten Form zusätzlich zu Austausch und Korrelation die Differenz $T[\rho]-T_S[\rho]$ enthält.

Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass sich aus den Kohn-Sham-Orbitalen T_S und J , welche den mit Abstand größten Anteil der Gesamtenergie ausmachen, exakt berechnen lassen. Für das Funktional E_{XC} müssen hingegen Näherungen gefunden werden, da zwar seine Existenz, jedoch nicht die genaue Form bekannt ist. Die einfachsten Formen sind LDA-Funktionale (Local Density Approximation), die von den Energieausdrücken für ein homogenes Elektronengas abgeleitet sind:

$$E_{LDA} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (23)$$

ε ist dabei die Energie pro Partikel eines homogenen Elektronengases der Dichte ρ . Der Austauschanteil ist für ein homogenes Elektronengas exakt bekannt. Für den restlichen Teil existieren verschiedene Näherungen, die an homogenen Systemen berechnet wurden.

Als eine Weiterentwicklung lassen sich GGA-Funktionale betrachten (Generalized Gradient Approximation). Diese berücksichtigen nicht nur die Elektronendichte, sondern auch ihren Gradienten $\nabla\rho$ und liefern im Allgemeinen genauere Ergebnisse als LDA-Funktionale. Eine weitere Klasse sind Hybridfunktionale, welche den Ausdruck für den Austausch aus dem Hartree-Fock-Verfahren mit GGA-Funktionalen mischen.

Beim Kohn-Sham-Verfahren werden analog zu Hartree-Fock die Orbitale aus einer Basis gebildet und die Koeffizienten der Orbitale variationell optimiert. Das führt zu ähnlichen Gleichungssystemen wie beim HF-Verfahren, etwa für ein geschlossenschaliges System im Falle von RKS (Restricted Kohn-Sham):

$$\mathbf{H}_{KS}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon \quad (24)$$

Da die Austausch- und Korrelationsfunktionale im Allgemeinen recht komplizierte Formen haben, werden deren Energieausdrücke oft auf einem numerischen Gitter berechnet.

Semiempirische Dichtefunktionaltheorie

Fluktuierende Ladungen

Um zu berücksichtigen, dass sich bei Änderungen der Geometrie eines Moleküls auch die Ladung ändern kann, wurden Methoden mit fluktuierenden Ladungen [6, 7] entwickelt und in verschiedene Kraftfelder [8, 9, 10] eingebaut. Im Wesentlichen lässt sich der Ansatz folgendermaßen zusammenfassen: Die Energie eines Atoms in Abhängigkeit von seiner Ladung wird als Taylorreihe ausgedrückt und nach dem zweiten Folglied abgebrochen:

$$E(q) = E(0) + \frac{\partial E(0)}{\partial q}q + \frac{\partial^2 E(0)}{\partial q^2}q^2 + \dots = E(0) - \mu^0 q + \eta^0 q^2 \quad (25)$$

μ^0 ist das chemische Potential des neutralen Atoms und η^0 seine Härte. Die Gesamtenergie des Systems wird ausgedrückt als die Summe der Energien aller Atome und ihrer elektrostatischen Wechselwirkung:

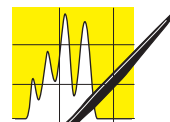
$$E = \sum_a^N E(q_a) + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a}^N J_{ab}q_a q_b = \sum_a^N E_a^0 - \mu_a^0 q_a + \eta_a^0 q_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a}^N J_{ab}q_a q_b \quad (26)$$

J_{ab} ist im einfachsten Fall $\frac{1}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$, kann jedoch auch Abschirmungskonstanten enthalten. Im nächsten Schritt werden die chemischen Potentiale der Atome im Molekül berechnet und einander gleichgesetzt. Unter der Bedingung, dass das Molekül ladungsneutral sein soll, wird daraus ein lineares Gleichungssystem gebildet, mit dem die Ladungen der Atome berechnet werden können.

$$\mu_a = -\frac{\partial E}{\partial q_a} = \mu_a^0 - 2\eta_a^0 q_a - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a}^N J_{ab}q_b \quad (27)$$

$$\mu_a = \mu_b = \dots = \mu_N, \quad \sum_a^N q_a = 0 \quad (28)$$

Diesem Verfahren liegt zum einen der Nachteil zugrunde, dass μ^0 und η^0 für ein ungebundenes Atom oder für verschiedene Moleküle nicht dieselben sind und für unterschiedliche Systeme unterschiedliche Parametrisierungen erstellt werden müssen. Das wesentlich gravierendere Problem ist jedoch, dass Atome mit verschiedenem chemischen Potential selbst dann Ladung austauschen, wenn sie sehr weit voneinander entfernt sind. Das ist nicht nur bei räumlich weit getrennten Molekülen ein Problem, sondern auch dann, wenn voneinander weit entfernte Atome intramolekular ungehindert Elektronen übertragen, was zu viel zu großen vorausgesagten Partialladungen führt.



AUFSÄTZE

Das Dissoziationsverhalten molekularer Systeme

Elektronendichten, die sich nicht durch eine einzelne Wellenfunktion darstellen lassen, lassen sich durch ein Ensemble darstellen. Damit lässt sich untersuchen [11], wie sich die Energie weit voneinander entfernter Atome in Abhängigkeit von gebrochenzahligen Ladungen verhält. Für reine Zustände verschiedener Ladungen q gibt es verschiedene Wahrscheinlichkeiten, dementsprechend lauten die Ausdrücke für Ensembleladung Q und die Energie eines einzelnen Atoms:

$$Q = \sum_q p(q)q \quad (29)$$

$$E(Q) = \sum_q p(q)E(q) \quad (30)$$

$E(q)$ ist nach allgemeinem Kenntnisstand bei allen elektronischen Systemen konvex. Das bedeutet, dass das Minimum der Energie immer dann erreicht ist, wenn das Ensemble nur aus den beiden zu Q benachbarten Zuständen besteht:

$$q \leq Q \leq q + 1 \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \min E(Q) &= p(q)E(q) + p(q+1)E(q+1) \\ &= (Q - q)E(q) + (q + 1 - Q)E(q + 1) \end{aligned} \quad (32)$$

In Abbildung 2 ist zu sehen, wie sich die Energie eines Sauerstoffatoms in Abhängigkeit zu seiner Ladung verhält. Sie ist zwischen ganzzahligen Ladungszuständen stückweise linear. Bei ganzzahligen Ladungen ist die Funktion nicht differenzierbar, dazwischen verhält sich das chemische Potential stufenartig. Ein solches Dissoziationsverhalten wurde auch durch numerische CASSCF-Rechnungen an zweiatomigen dissoziierenden Systemen bestätigt [12], es gilt also nicht nur für Ensembles, sondern auch für reine Zustände.

Eine Ensemblerrepräsentation ist allerdings keine gute Beschreibung für ein Atom in einem Molekül und lässt sich daher kaum in ein entsprechendes Modell einbauen. Andere Arbeiten [13, 14] bauen nicht auf den Gesamtladungen der Atome auf, sondern verwenden ebenfalls quadratische Energiemodelle wie die Methoden fluktuierender Ladungen, jedoch ist die Energie direkt abhängig von der Ladung p_{ab} , die zwischen den Atomen A und B transferiert wurde. Die Energiefunktion kann dann wie folgt aussehen (QTPIE) [14]:

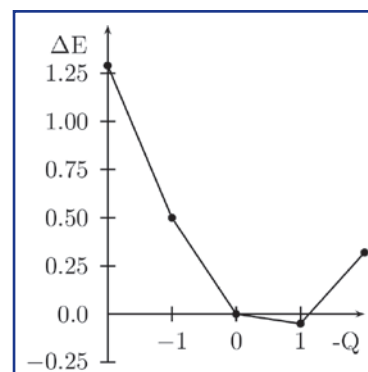
$$E = \sum_{i,j} f_{ji}p_{ji} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} p_{ki}p_{lj}J_{ij} \quad (33)$$

$$f_{ij} = -\mu_j^0 k_{ij} S_{ij} \quad (34)$$

Die Parameter f_{ij} hängen von der Molekülgeometrie ab und gehen im Allgemeinen mit steigender Entfernung zwischen den Atomen i und j gegen Null. k_{ij} ist eine Konstante und S_{ij} ist das Überlappungsintegral zwischen zwei Atomen. Es wurde weiterhin gezeigt [15], dass dieses Modell sich rein mathematisch in ein äquivalentes transformieren lässt, welches nicht von p_{ij} sondern genauso wie die bisherigen Modelle von den atomaren Partialladungen q_i abhängt. Der Energieausdruck ist dann der folgende:

$$E = \sum_i q_i \sum_j \frac{f_{ji} - f_{ij}}{N} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j J_{ij} \quad (35)$$

Abbildung 2: Energie eines Sauerstoffatoms in Abhängigkeit von seiner Ladung.



Hierbei ist die Elektronegativität des Atoms direkt umgebungsabhängig und geht für ein isoliertes Atom gegen Null. Bei Systemen, welche in den Publikationen untersucht wurden, konnte das Dissoziationsproblem dadurch behoben werden. Im Zuge dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, dass es auch Systeme gibt, welche trotzdem falsch beschrieben werden.

Detaillierte Dichtemodellierung

Für viele Zwecke ist es nicht ausreichend, Atome lediglich als Punktladungen oder sphärische Ladungsverteilungen zu behandeln, etwa wenn Atome oder Ionen polarisiert werden, oder wenn Jahn-Teller-verzerrte Übergangsmetallkomplexe modelliert werden sollen. Ein Ansatz (CPE, Chemical Potential Equalization) [16] besteht hier darin, eine ab dem zweiten Folgeglied abgebrochene Reihe in Abhängigkeit von den Änderungen der Dichte und des externen Potentials gegenüber v^0 und der dazugehörigen Grundzustandsdichte ρ^0 aufzustellen.

$$\begin{aligned}
 E[\rho^0 + \Delta\rho, v^0 + \Delta v] &\approx E^0 + \int \left(\frac{\delta E}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_v \Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_\rho \Delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right)_v \Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta v(\mathbf{r}_2)} \right) \Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta v(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}_1)\delta v(\mathbf{r}_2)} \right)_\rho \Delta v(\mathbf{r}_1)\Delta v(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (36)
 \end{aligned}$$

Vereinfachen ergibt:

$$\begin{aligned}
 E[\rho^0 + \Delta\rho, v^0 + \Delta v] &= E^0 + \mu_0 \int \Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int (\rho^0(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}))\Delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right) \Delta\rho(\mathbf{r}_1)\Delta\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (37)
 \end{aligned}$$

Die Dichteänderung wird in einer Basis dargestellt, was es ermöglicht, die Integrale über die Basisfunktionen und einen Operator zu parametrisieren:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (38)$$

$$\left\langle \Delta\rho \left| \left(\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right) \right| \Delta\rho \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \left\langle \varphi_i \left| \left(\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right) \right| \varphi_j \right\rangle \quad (39)$$

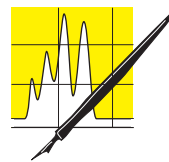
$$\eta_{ij} = \left\langle \varphi_i \left| \left(\frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right) \right| \varphi_j \right\rangle \quad (40)$$

Für η_{ij} können nun Näherungen gesucht werden. So wird in [16] die klassische Coulomb-Wechselwirkung explizit mitgeführt und die restlichen energetischen Beiträge über das Überlappungsintegral zwischen den zugehörigen Basisfunktionen angenähert:

$$\begin{aligned}
 \eta_{ii} &= f_i + \iint \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 \eta_{ij} &= \frac{\kappa}{2} (f_i + f_j) \int \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad i \neq j \quad (41)
 \end{aligned}$$

Indem gaußsche Basisfunktionen verwendet werden, lassen sich für die Integralberechnung dieselben Verfahren anwenden, die für ab initio-Rechnungen entwickelt wurden.

Sollen die Energie und Elektronendichte eines Systems mit Elektronenzahl N berechnet werden, welches durch ein Potential Δv gestört wurde, so genügt es, die Energie unter der Nebenbedingung der Integration der Elektronendichte zu der Teilchenzahl bezüglich der Koeffizienten c_i zu optimieren, wobei ein lineares Gleichungssystem erhalten wird:



$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left(E - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right) = 0$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{42}$$

Während dieses Verfahren angewandt wurde [16, 17, 18], um die Polarisation von Systemen bzw. von Teilsystemen – das heißt, es wird bspw. die Ladung der einzelnen Ionen oder Moleküle fixiert und jedes Teilsystem näherungsweise mit einem eigenen Energiefunktional ausgestattet – zu behandeln, müssen weitere Näherungen eingeführt werden, um Ladungsübertragung zwischen Atomen zu berechnen. Eine Möglichkeit [19] besteht darin, das elektronische Energiefunktional über die gesamte Elektronendichte $\rho = \sum_a \rho_a$ als Summe der Energiefunktionale über die einzelnen atomaren Einzeldichten ρ_a sowie klassischer Coulomb-Wechselwirkung zu betrachten und die Elektronenzahl pro Teilsystem nicht zu fixieren:

$$F \left[\sum_a \rho_a \right] \approx \sum_a F[\rho_a] + \sum_a \sum_{a < b} \iint \frac{\rho_a(\mathbf{r}_1) \rho_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{43}$$

Auf diese Weise entsteht ein System, welches analog zu den fluktuierenden Ladungen eine quadratische Abhängigkeit der Energie einzelner Atome vom Ladungsaustausch beinhaltet, jedoch auch mit den Schwächen der fluktuierenden Ladungen behaftet ist.

Alternativer Ansatz

Störung durch ein externes Potential

An dieser Stelle wird ein alternativer Ansatz entwickelt, mit dem Energien unter detaillierter Berücksichtigung der Elektronendichte berechnet werden können. Dafür soll zunächst eine Störung zweiter Ordnung durch das externe Potential Δv betrachtet werden. Im Gegensatz zum CPE-Verfahren wird die Elektronendichte jedoch nicht konstant gehalten, sondern ist jeweils eine $v^0 + \Delta v$ entsprechende Grundzustandsdichte $\rho[\mathbf{r}, v]$.

$$E \approx E[\rho^0, v^0] + \int \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}_1) \delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_1) \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{44}$$

Es werden die Funktionalableitungen der Energie nach dem Potential bestimmt.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r}_1)} &= \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r}_1)} \left(F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\ &= \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_2)} \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 + \rho(\mathbf{r}_1) + \int v(\mathbf{r}_2) \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 \\ &= \rho(\mathbf{r}_1) + \mu \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \tag{45}$$

Weiterhin gilt für eine beliebige kleine Potentialvariation δv :

$$\begin{aligned} \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \iint \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} \delta v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \left(\int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 \right) \delta v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0 \\ \Rightarrow \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_2)}{\delta v(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 &= 0 \end{aligned} \tag{46}$$

Durch den letzten Schritt wurde berücksichtigt, dass sich bei einer Änderung der externen Potentials das Integral über die Elektronendichte, also die Elektronenzahl, nicht ändert. Das führt zu folgenden Ausdrücken:

$$\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r}_1) \delta v(\mathbf{r}_2)} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \tag{47}$$

$$E = E[\rho^0, v^0] + \int \rho^0(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_1) \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{48}$$

Die erste Ableitung der Energie nach dem externen Potential steht auch im Einklang mit dem Hellmann-Feynman-Theorem. Die Reihe (48) ließe sich prinzipiell mit noch höheren Ableitungen weiter fortsetzen und

genauer machen. Hier wird jedoch zwecks Einfachheit und Vergleichbarkeit zu den bisherigen quadratischen Ansätzen nach dem zweiten Folgeglied abgebrochen.

Wenn die Elektronendichte ρ^0 und die Linear-Response-Funktion $\frac{\delta\rho(\mathbf{r}_i)}{\delta v(\mathbf{r}_i)}$ bekannt sind, lässt sich dieser Ausdruck dafür verwenden, die Energieänderung zu berechnen, die durch eine Änderung des externen Potentials hervorgerufen wird, z.B. durch ein elektrisches Feld oder ein anderes Molekül.

Änderung der Elektronendichte

Als nächstes wird ein Ausdruck hergeleitet, durch den die Linear-Response-Funktion bestimmt ist. Ableiten der Euler-Lagrange-Gleichung (19) nach dem externen Potential und Integrieren mit einer Potentialänderung ergibt:

$$\int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta v(\mathbf{r}_2)\delta\rho(\mathbf{r}_1)} \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \int \frac{\delta v(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

$$\int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_3)\delta\rho(\mathbf{r}_1)} \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_3)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \Delta v(\mathbf{r}_1) - \Delta\mu_l = 0 \quad (49)$$

Dabei ist $\Delta\mu_l$ der lineare Anteil der Änderung des chemischen Potentials.

Diese Gleichung lässt sich zur Anwendung führen, wenn die Änderung des externen Potentials direkt bekannt ist, bspw. wenn ein Molekül mit bekannter Grundzustandsdichte vorliegt und durch ein externes Potential polarisiert wird. Bei reaktiven Kraftfeldern ist das Problem jedoch häufig ein anderes: Es wird zunächst von einem hypothetischen Promolekül mit einer Elektronendichte ρ^0 ausgegangen, welche meist einfach eine Überlagerung der Elektronendichten isolierter Atome ist. Sofern diese Elektronendichte v -repräsentabel ist, ist ihr nun aber nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem ein externes Potential v^0 zugeordnet. Die Differenz zwischen dem hypothetischen Potential v^0 und dem realen Kernpotential v lässt sich verwenden, um aus dem Promolekül auf die Eigenschaften des realen Moleküls mit der Elektronendichte ρ zu schließen. Das System durchläuft somit eine Änderung vom hypothetischen Zustand mit ρ^0 , v^0 und μ^0 zum tatsächlichen mit ρ , v und μ , es gilt:

$$\frac{\delta F[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \Delta v(\mathbf{r}) - \mu^0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta v(\mathbf{r}) = \frac{\delta F[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu^0 \quad (50)$$

Nun wird die lineare Änderung der Elektronendichte mithilfe von Basisfunktionen ausgedrückt:

$$\int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (51)$$

Durch Einsetzen, Multiplizieren mit je einer Basisfunktion φ_i und Integrieren ergibt sich:

$$\sum_j c_j \eta_{ij} + \sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu_l \int \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad \text{mit} \quad \mu_l = \mu + \Delta\mu_l \quad (52)$$

$$\sigma_i = \int \frac{\delta F[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (53)$$

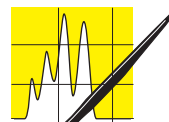
η_{ij} entspricht dem in Gleichung (40).

Zum Vergleich: Wird analog zu Gleichung (36) die angenäherte Elektronendichteänderung $\Delta\rho$ berechnet, so ergibt sich:

$$E = E[\rho^0, v] + \int \frac{\delta F[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)} \Delta\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 F[\rho^0]}{\delta\rho(\mathbf{r}_2)\delta\rho(\mathbf{r}_1)} \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int v(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$= E[\rho^0, v] + \sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} c_i c_j \eta_{ij} \quad (54)$$

Bei Minimierung gemäß Gleichung (42) ist das Ergebnis mit Gleichung (53) identisch. Somit entspricht die angenäherte Elektronendichteänderung in den bisherigen Verfahren dem exakten, linearen Anteil der Änderung der Elektronendichte. Dasselbe gilt auch für das chemische Potential. Der CPE-artige Energieausdruck vereinfacht sich unter Multiplizieren der Gleichung (53) mit den jeweiligen c_i und Addition folgendermaßen:



$$\begin{aligned} & \sum_i c_i \sigma_i + \sum_{i,j} c_i c_j \eta_{ij} + \sum_i c_i \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \sum_i c_i \int \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_i c_i \sigma_i + \sum_{i,j} c_i c_j \eta_{ij} + \sum_i c_i \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} E &= E[\rho^0, v] + \sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} c_i c_j \eta_{ij} \\ &= E[\rho^0, v] + \frac{1}{2} \sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) + \sum_{i,j} c_i c_j \eta_{ij} \right) \\ &= E[\rho^0, v] + \frac{1}{2} \sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned} \quad (56)$$

Analog wird im zweiten Fall unter Einsetzen von Gleichung (50) erhalten:

$$\begin{aligned} E &= E[\rho^0, v^0] + \int \rho^0(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_1) \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= F[\rho^0] + \int \rho^0(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - \Delta v(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int \rho^0(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \Delta v(\mathbf{r}_1) \Delta v(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= E[\rho^0, v] + \frac{1}{2} \int \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta F[\rho^0]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu^0 \right) d\mathbf{r} \\ &= E[\rho^0, v] + \frac{1}{2} \sum_i c_i \left(\sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned} \quad (57)$$

Die beiden Energieausdrücke sind somit identisch. Es bedeutet, dass der hier hergeleitete Ansatz äquivalent ist zu den bisherigen Chemical Potential Equalization-Methoden. Ein wesentlicher konzeptioneller Unterschied besteht jedoch: Die Elektronendichte und das chemische Potential in den bisherigen Verfahren sind Näherungen, da sie Lösungen eines angenäherten quadratischen Energiefunktionalen sind. Hier wurde jedoch hergeleitet, wie sich die linearen Anteile der Änderung der Elektronendichte und des chemischen Potentials in Abhängigkeit von einem tatsächlichen oder fiktiven externen Potential berechnen lassen. Diese Ausdrücke sind zum einen äquivalent zu den bisherigen Ausdrücken für die Änderung der jeweiligen Größen und zum anderen exakt (genaue Parametrisierung und eine vollständige Basis vorausgesetzt). Dies mag veranschaulichen, warum die quadratischen Modelle (trotz ihrer Unzulänglichkeiten) sich als verhältnismäßig erfolgreich erwiesen haben.

Berechnungen und Diskussion

Vorhin wurde ein Ansatz hergeleitet, welcher, obwohl konzeptionell anders, letztlich äquivalent ist zu den bisherigen Modellen. Als nächstes soll untersucht werden, wie sich durch Veränderung der Parameter die Ergebnisse qualitativ verbessern lassen.

Im Zuge der Untersuchung soll hier ein einfaches Wechselwirkungsmodell aufgestellt werden. Sind zwei Atome A und B weit voneinander entfernt, so tauschen sie an sich keine Ladung aus. Die Summe der Grundzustandselektronendichten der isolierten Atome ist dann auch die Grundzustandsdichte des dissoziierten Moleküls. In Gleichung (53) entspricht das fiktive externe Potential dem Kernpotential und damit ist $\Delta v(\mathbf{r})=0$, womit auch die linearen Anteile der Änderungen von Elektronendichte und chemischem Potential gegen Null gehen. Die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned} \sigma_i + \int v(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= 0 \\ \sigma_i &= - \int v_{a(i)}(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (58)$$

Dabei ist $v_{a(i)}$ das Potential des Atomkerns, auf dem die Basisfunktion i lokalisiert ist. Der letzte Schritt ist möglich, da beim dissoziierten Molekül die Wechselwirkung der Basisfunktion mit dem jeweils anderen Atomkern verschwindet. Somit ist für diesen Grenzfall σ_i alleine aus atomaren Parametern bestimmt. Für ein vollständig dissoziiertes Molekül lässt sich das Funktional F aus den atomaren Anteilen zusammensetzen: $F[\rho] = F[\rho_a] + F[\rho_b]$. Es wird nun in den klassischen Coulomb-Anteil J und einen Restanteil K aufgespalten: $F[\rho]$

= $K[\rho] + J[\rho]$. Nähern sich die Atome an, wird nun die (grobe) Näherung gemacht, dass sie miteinander nur Coulomb-wechselwirken und der Rest sich weiterhin als Summe atomarer Anteile betrachten lässt:

$$F[\rho] \approx K[\rho_a] + K[\rho_b] + J[\rho_a + \rho_b] = F[\rho_a] + F[\rho_b] + V[\rho_a + \rho_b] - J[\rho_a] - J[\rho_b].$$

Damit wird als Näherung für die σ_i erhalten:

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \int \frac{\delta F[\rho^0]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \int \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \left(F[\rho_a^0] + F[\rho_b^0] + \iint \rho_a^0(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} \rho_b^0(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &= - \iint v_a(\mathbf{r}_2) \frac{\delta \rho_a(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \iint v_b(\mathbf{r}_2) \frac{\delta \rho_b(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + \iiint \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{\delta \rho_a(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} \rho_b^0(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \iiint \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{\delta \rho_b(\mathbf{r}_2)}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|} \rho_a^0(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (59)$$

In einer noch drastischeren Näherung, die weitere Umgebungseffekte vernachlässigt, wird für den Fall, dass φ_i auf Atom a lokalisiert ist, gesetzt:

$$\int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{\rho_a(\mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1 \approx \varphi_i(\mathbf{r}_2) \quad \text{und} \quad \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{\rho_b(\mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1 \approx 0 \quad (60)$$

$$\Rightarrow \sigma_i \approx - \int v_a(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_b^0(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (61)$$

Für η_{ij} kann im einfachsten Fall folgende Näherung verwendet werden:

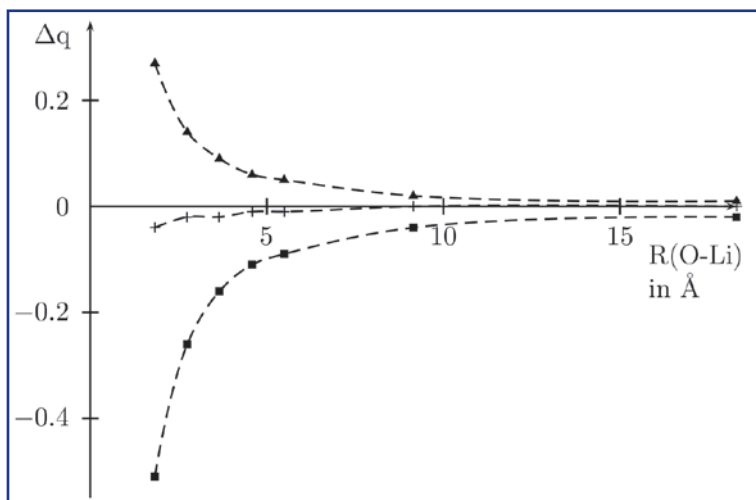
$$\eta_{ij} \approx \iint \varphi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (62)$$

Es wurde eine Implementierung mit den beiden Näherungen in Python erstellt (unter anderem wurden Integralberechnungsroutinen aus PyQuante verwendet, cclib zum Einlesen von Daten und numpy und scipy für Numerik). Im Folgenden werden Ergebnisse anhand eines $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplexes im Vakuum illustriert. Es wurden zunächst mit GAMESS unter Verwendung des B3LYP-Funktional und eines 6-311G**-Basissets Referenzdaten berechnet und die Basisfunktionen mithilfe einer Downhill-Simplex-Minimierung an die Referenzelektronendichte gefittet. Dabei wurde ein Coulomb-Fit verwendet, d.h. die gefittete Dichte $\tilde{\rho}$ soll die Coulomb-Wechselwirkung der Referenzdichte ρ möglichst gut repräsentieren:

$$\min \iint \frac{(\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1) - \rho(\mathbf{r}_1))(\tilde{\rho}(\mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_2))}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (63)$$

Für Sauerstoff und Lithium wurden je zwei Rumpfbasisfunktionen und eine Valenzfunktion verwendet, für Wasserstoff nur eine Valenzfunktion. Es wurden ausschließlich s-artige Funktionen verwendet. Der Komplex wurde nicht in einzelne Atome als Teilsysteme unterteilt, sondern als ein Teilsystem wurde das Wassermolekül verwendet und als das andere Teilsystem das Lithiumkation. In Abbildung 3 ist zu sehen, wie sich in diesem

Abbildung 3: Dissoziation eines $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplexes. Relative Ladungen: Dreieck: Wasserstoff, Kreuz: Sauerstoff, Quadrat: Lithium.



Modell die Ladungen relativ zu den Partialladungen in den isolierten Teilsystemen verhalten, wenn das Lithiumkation sich vom Sauerstoff entfernt. Das Verhalten ist qualitativ richtig, denn mit zunehmendem Abstand kann das Wassermolekül keine Ladung auf das Lithiumkation übertragen.

Bei nur zwei Teilsystemen scheint dieses Modell somit zu funktionieren. Problematisch wird es jedoch, wenn mehr Teilsysteme vorhanden sind, denn dann zeigen sich die Unzulänglichkeiten aufgrund der falschen Darstellung der Härtematrixelemente η_{ij} . In den gängigen Modellen werden sie so behandelt, als würden sie bei zunehmendem Abstand zwischen den Basisfunktionen i und j verschwinden. Tatsächlich ist dies jedoch eine falsche Darstellung: Es wurde unter anderem numerisch gezeigt, dass Bindungshärten bei großen Abständen nicht abnehmen, sondern exponentiell steigen [12]. Auch das oben vorgestellte QTPIE-Modell weist für einfache Dissoziationen wie

die oben behandelte ein korrektes Verhalten auf. Bei komplizierteren Systemen können diese Modelle jedoch problematisch werden. Angenommen, im Vakuum liegen ein Fluorwasserstoff-Molekül und ein Lithiumchlorid-Molekül durch 100 Å getrennt vor, dann sind die Moleküle jeweils neutral. Das QTPIE-Modell sagt in einer Rechnung jedoch voraus, die Moleküle hätten Ladungen von -0,14 respektive 0,14, was offensichtlich falsch ist. Rechnungen mit dem hier entwickelten Modell würden unter derselben Schwäche leiden, denn verantwortlich dafür ist die falsche Darstellung der Härtematrixelemente, der in bisherigen Veröffentlichungen scheinbar nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Um das Dissoziationsproblem zu beheben wird es aber wohl nötig sein, in zukünftigen Arbeiten gerade diesem Punkt mehr Bedeutung beizumessen. Dann können schließlich die restlichen Parameter besser angepasst werden, um Effekte durch die chemische Umgebung angemessen zu berücksichtigen, wie dies beim QTPIE-Modell oder in den Gleichungen (59) oder (61) versucht wird. **CLB**

Literatur

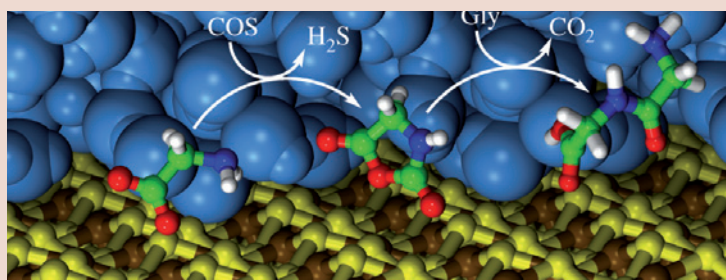
- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996)
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1999)
- [3] GAMESS - M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347 (1993)
- [4] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1994)
- [5] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001)
- [6] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, *Journal of the American Chemical Society*, 108, 4315 (1985)
- [7] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3358, (1991)
- [8] A. C. T. v. Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 9396 (2001)
- [9] F. H. Streitz, J. W. Mintmire, *Physical Review B*, 50, 11996 (1994)
- [10] S. W. Rick, S. J. Stuart, B. J. Berne, *Journal of Chemical Physics*, 101, 6141 (1994)
- [11] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz Jr., *Physical Review Letters*, 49, 1691 (1982)
- [12] J. Cioslowski, B. B. Stefanov, *Journal of Chemical Physics*, 99, 5151 (1993)
- [13] R. A. Nistor, J. G. Polihronov, M. H. Müser, N. J. Mosey, *Journal of Chemical Physics*, 125, 094108 (2006)
- [14] J. Chen, T. J. Martínez, *Chemical Physics Letters*, 438, 315 (2007)
- [15] J. Chen, D. Hundertmark, T. J. Martínez, *Journal of Chemical Physics*, 129, 214113 (2008)
- [16] D. M. York, W. Yang, *Journal of Physical Chemistry*, 104, 159 (1996)
- [17] G. Tabacchi, C. J. Mundy, J. Hutter, M. Parrinello, *Journal of Chemical Physics*, 117, 1416 (2002)
- [18] G. Tabacchi, J. Hutter, C. J. Mundy, *Journal of Chemical Physics*, 123, 074108 (2005)
- [19] P. Itskowitz, M. L. Berkowitz, *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5687 (1997)



AUFSÄTZE

Theoretische Chemie: Eisen-Schwefel-Welt-Szenario simuliert

Chemiker der Universität Bochum um Dominik Marx haben vor etwa eineinhalb Jahren unter Annahme präbiotischer Bedingungen gemäß der „Eisen-Schwefel-Welt“-Hypothese eine vollständige Peptidsynthese am Computer durchgeführt. Der Hypothese zufolge könnten die so entstandenen Proteine erste Lebensbausteine sein. Die Studie wurde Anfang 2008 in der Zeitschrift *Journal of the American Chemical Society* (JACS) veröffentlicht. Das Eisen-Schwefel-Welt-Szenario arbeitete der Chemiker Günter Wächterhäuser seit Mitte der 1980er Jahre detailliert aus. Komponenten sind dort einerseits Oberflächen von Eisen-Schwefel-Mineralien und andererseits hohe Temperaturen und hoher Druck des Wassers als Medium, in dem die Synthese von Peptiden in einem Peptidzyklus ablaufen soll. Überraschenderweise konnte man in der Simulation feststellen, dass die für die Biochemie eher unüblichen Wächterhäuserschen Reaktionsbedingungen die Bildung von Peptidbindungen beschleunigen. Bedeutsam ist nach Angaben der Forscher besonders, dass Wasser bei diesen exotischen Bedingungen völlig andere Eigenschaften hat als uns geläufiges Wasser. Der Aufwand dieser Studie war außerordentlich hoch. Man musste fast zehn einzelne Reaktionsschritte sowie deren Rückreaktionen unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen simulieren, um nach vielen Fehlschlägen den Peptidzyklus zu knacken, berichten die Forscher. Sie meinen, mit diesem



Rechenaufwand stelle die Untersuchung wohl einen neuen Weltrekord auf dem Gebiet der ab initio Molekulardynamik auf. Möglich geworden ist das erst durch ausgiebige Nutzung eines IBM Blue Gene Parallelrechners am John von Neumann-Institut für Computing in Jülich. Das Bild zeigt Glyzin (links), aktiviertes Glyzin (Mitte) und GG Dipeptid (rechts) an der Grenzfläche von Pyrit zu Wasser und Extrembedingungen (Abb.: Uni Bochum/E. Scheiner, N.N. Nair, D. Marx).

Sparkling Cyanide – Blausäure

Viktor Obendrauf, Graz

„Blausäure“ und „Zyankali“ sind Begriffe, die in der Öffentlichkeit mit zahlreichen Assoziationen verbunden sind. Im Folgenden werden die chemisch-physikalischen Eigenschaften und das Vorkommen dieser Substanzen erläutert. Deren Verwendung reicht von der Schädlingsbekämpfung über den industriellen Einsatz bis hin zu Zwecken im Lebensmittelbereich und zum Missbrauch als eine Chemikalie, mit der gemordet wird. Lehrer finden eine geeignete Auswahl von detailliert beschriebenen Versuchen für den Chemieunterricht.

Präkonzept Blausäure

Lehrende müssen mit Präkonzepten von Lernenden kompetent und souverän umgehen können [1]. Insbesondere bei chemischen Begriffen, die in der Bevölkerung einen ungewöhnlich hohen Bekanntheitsgrad haben, sollte man bei Bedarf als Chemielehrkraft ad hoc doch mehr dazu sagen können, als „Wikipedia“ bei der ersten Abfrage hergibt.

„Blausäure“ und „Zyankali“ sind zweifellos zwei Vokabeln, die von vielen Schüler/innen zur Kategorie „Gift“ gerechnet werden lange, bevor im chemisch-fachwissenschaftlichen Unterricht (eventuell) davon die Rede ist. Die Gründe dafür sind vielschichtig. Seien es einschlägige Kriminalromane beziehungsweise zeitgeistige Crime Scene Investigation (CSI-Serien), seien es ein fundierter Geschichtsunterricht, in dem auch die abscheulichen Verbrechen der Nazis zur Sprache kamen oder eine Biologiestunde, in der die Zusammenhänge zwischen Apfelkernen und dem Marzipanaroma diskutiert wurden, seien es die Zigarettenindustrie, die den Ausdruck „Blausäure“ als Synonym für „Schadstoff“ verwendet (Abbildung 1) oder eine beklemmend gestaltete Fernsehdokumentation über die Umweltproblematik bei der Gewinnung von Gold – die mögliche Palette einer diffusen Verankerung von

chemischem Vorwissen kann im konkreten Fall sehr breit gestreut sein.

HCN, KCN und Schulchemie

In Anbetracht dieser latenten Präsenz der Begriffe „Blausäure“ und „Zyankali“ (Kaliumcyanid) scheint es doch verwunderlich, dass die chemiedidaktisch orientierte Zeitschriftendatenbank „DCHEMLIT“ mit den drei genannten Suchwörtern keinen einzigen Hinweis auf einen fachdidaktischen Aufsatz im deutschen Sprachraum liefert [2]. Hinter dem Suchwort „Amygdalin“ als Vorläufer von Blausäure in Steinobstkernen verbergen sich in dieser Datenbank allerdings zwei Einträge, die am Rande das Thema Blausäure behandeln [3,4]. Der Beitrag über „Pflanzliche Inhaltsstoffe – Beispiel Blausäureglycoside, insbesondere Amygdalin“ in der Zeitschrift MNU (MNU: Deutscher Verein zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts e.V.) aus dem Jahr 1975 [5] wird deshalb nicht gelistet, weil die MNU in dieser Datenbank erst ab 1983 erfasst ist. Sucht man in DCHEMLIT unter „Gold“, so wird man unter anderem auf verschiedene Beiträge verwiesen, wo man im Zusammenhang mit der industriellen Goldgewinnung (Stichwort Cyanid-Laugerei) oder beim Thema „Galvanische Vergoldung“ (Stichwort Cyanid-Komplexe) auch etwas über Cyanide in Erfahrung bringen kann [6-12].

Im gesamten Bestand des amerikanischen „Journal of Chemical Education“ [13] werden mit dem keyword „cyanide“ nur neun Beiträge angezeigt, in denen auch der sichere Umgang mit Cyaniden beschrieben wird [14-19]. Mit den englischen Synonymen für Blausäure „cyanhydric acid“, „hydrocyanic acid“, „prussic

Abbildung 1: Warnhinweis auf einer Zigarettenpackung – der Begriff Blausäure soll „abschreckend“ wirken.



Der Autor

Prof. Dr. Viktor Obendrauf ist seit 1978 im Schuldienst tätig, seit 1980 in der Lehreraus- und -fortbildung im In- und Ausland. Er arbeitet an der Universität Graz und ist weltweit führend in der Entwicklung von Mikromaßstab-Experimenten für den Chemieunterricht. Viktor Obendrauf veröffentlichte über 100 Arbeiten. Er erhielt u.a. 1998 den Friedrich-Stromeyer-Preis der GDCh, 2001 den Pädagogenpreis des Fachverbands der chemischen Industrie Österreichs (FCIO) und 2005 den Manfred-und-Wolfgang-Flad-Preis.



acid“, „hydrogen cyanide“ bleibt man im „J.Chem.Ed uc.“ überhaupt erfolglos.

Wer als VCÖ-Mitglied auf das attraktive Angebot eines stark verbilligten Abonnements der Zeitschrift „CLB – Chemie in Labor und Biotechnik“ reagiert hat und zu den Beziehern dieser Zeitschrift zählt, konnte sich in der Ausgabe 08/2008 über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Cyaniden informieren [20]. Den aufmerksamen Lesern der „Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule“ sollte noch der Beitrag über die Begasung von Kunstobjekten mit HCN in Erinnerung sein [21].

Aus verständlichen Gründen haben fast alle traditionellen Experimentierbücher die Themen „Cyanide“ beziehungsweise „Blausäure“ de facto ausgespart. Nur im klassischen „Bukatsch-Glöckner“, dessen Nachauflagen der Studienausgabe mit über 2000 Seiten in neun Bänden vom Verlag nach wie vor mit Recht und gutem Erfolg beworben werden, findet sich im Band drei ein Rezept für einen Modellversuch zur Cyanid-Laugerei („Löslichkeit von Gold in KCN-Lösung bei Luftzufuhr“) [22]. Im Nachfolgewerk „Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II“ wird im Band fünf im Kapitel „Gold“ zwar noch lexikalische Sachinformation zur Cyanid-Laugerei geliefert, eine Experimentiervorschrift dazu gibt es aber nicht mehr [23]. Leser der PdN-ChiS werden allerdings im Heft 5/2006 mit einer Microscale-Methode zur sicheren Modellierung der Gold-Gewinnung vertraut gemacht [12].

Beim Abschnitt „Galvanisches Vergolden“ im Band sechs (Elektrochemie) des bereits genannten „Handbuches“ aus dem Aulis-Verlag [24] wird wie in [7] nur mehr auf cyanid-freie Elektrolyte verwiesen, wie sie auch bei der „Tampon-Methode“ ([11,25,26] und Abbildung 2) des Handgalvanisier-Sets von Conrad Electronic [27] zur Anwendung gelangen.

Zur Problematik Tabakrauch und Blausäure finden sich in der chemiedidaktischen Literatur nur spärliche Randbemerkungen [28] oder globale Berichte über einschlägige Schulprojekte, in denen Träger-Prüf-

röhrchen zur Detektion von HCN im Zigarettenrauch verwendet wurden [29].

Eine praktische Anleitung beziehungsweise Apparat für diverse nasschemische Analysen von Zigarettenrauch im Schülerversuch (zum Beispiel Formaldehyd, Stickoxide aber auch Blausäure – Abbildung 3) ist bereits in einem österreichischen Schulbuch aus dem Jahr 1990 beschrieben [30, 31].

In Anbetracht der sehr spärlichen Hinweise zu Versuchen mit Cyaniden in der Literatur zur experimentellen Schulchemie stellt sich nun die Frage, warum den österreichischen Chemielehrkräften für die gymnasiale Oberstufe mit der „Giftbezugsbewilligung O“ die geradezu elitäre Möglichkeit eingeräumt wird, unter anderem auch das T+-Gift Kaliumcyanid beziehungsweise Cyanide generell „in unbestimmter Menge“ zu beziehen [32]. Bei näherer Betrachtung ist man nämlich auf diese behördliche Bewilligung für den Bezug des Giftes mit all seinen arbeitsrechtlichen und bürokratischen Konsequenzen gar nicht angewiesen um den Problemkreis „Kaliumcyanid“ und „Blausäure“ auch experimentell bearbeiten zu können.

Wie im Abschnitt „Experimentelles“ noch gezeigt werden wird, sind bei entsprechender Sorgfalt und didaktischer Indikation KCN und HCN in kleinstmengen für sicher durchführbare Microscale-Experimente aus gängigen Schulchemikalien ganz einfach (quasi als Zwischenprodukt) generier- beziehungsweise nach den Versuchen auch wieder detoxifizierbar. Wodurch sich die besonders heikle Lagerhaltung des T+-Giftes KCN erübrigt.

Cyanid und Cyanose als Recherche-Krimi

„Iris Marle was thinking about her sister, Rosemary. For nearly a year she had deliberately tried to put the thought of Rosemary away from her. She hadn't wanted to remember. It was too painful – too horrible! The blue cyanosed face, the convulsed clutching fingers...“

Das sind die ersten Sätze aus einem bekannten Kriminalroman von Agatha Christie, der 1945 zuerst in

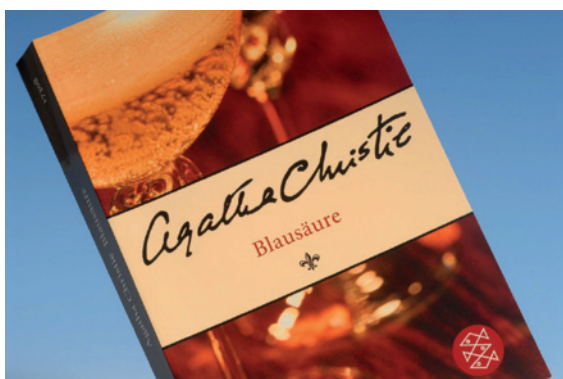


Abbildung 2: Titelseite der Chem.Sch., in der das Handgalvanisier-set für das kostensparende Vergolden ohne cyanid-hältigen Elektrolyt beschrieben ist [11].

Abbildung 3: Auf Low-Cost getrimmte Apparatur zur nasschemischen Untersuchung des Zigarettenrauch-Hauptstroms aus einem österr. Schulbuch (1. Auflage 1990 [30,31]). Formaldehyd, Stickoxide, aber auch Blausäure sind nach Absorption in H₂O zum Beispiel mit Aquaquant-Reagenzien nachweisbar (s. „Experimentelles“).



Abbildung 4:
Cover einer
deutschen
Taschenbuch-
Ausgabe
von „Sparkling
Cyanide“.



den USA unter dem Titel „Remembered Death“, ein paar Monate später in England mit dem Cover „Sparkling Cyanide“ und später ins Deutsche übersetzt unter dem Titel „Blausäure“ erschienen ist (Abbildung 4).

Die berühmte Story, die man sich heute auch in Form von zeitgeistigen Hörbüchern servieren lassen kann, handelt von einem Giftmord mit Kaliumcyanid im Zuge einer Geburtstagsfeier. Einer der vielen Verdächtigen erleidet genau ein Jahr nach dem ersten Mord ein analoges Schicksal. In beiden Fällen sitzt man in einer illustren Runde. In beiden Situationen werden die Betroffenen von Agatha Christie genau beschrieben, wie sie unmittelbar nach einem Schluck Champagner mit „blau“ beziehungsweise „blau-violett“ angelaufenem Gesicht (auch in der deutschen Romanübersetzung!) mit dem Tode ringen.

Agatha Christie (1890-1976) hat während des 1. Weltkrieges (also etliche Jahre vor Erscheinen ihres ersten Krimis und viele Jahre vor dem Roman „Sparkling Cyanide“) unter anderem in einer Apotheke gearbeitet. Die Krimi-Autorin konnte sich durch diese Arbeit sicher auch Fachkenntnisse über diverse Gifte aneignen, was in einigen Romanen in der Tat auch zum Ausdruck kommt. Bei der Beschreibung der Vergiftungssymptome durch KCN hat Agatha Christie aber offensichtlich zu viel literarische Freiheit walten lassen. Oder sie war vom Wort „Cyanide“ (engl. cyan = aquamarin, blaugrün, türkis, kobaltblau) so irritiert, dass sie bei der Recherche nach den Vergiftungssymptomen fälschlich unter „Cyanosis“ (Cyanose) nachgeschlagen hat. Im sauren Milieu des Magens eines Vergifteten bildet sich aus Kaliumcyanid zwar sofort die flüchtige und bestens resorbierbare Blausäure, die Vergifteten zeigen aber keineswegs die typischen Merkmale einer Cyanose („Blausucht“). Die biochemischen Gründe dafür sind im Abschnitt „Blausäure, Cyanid und Toxizität“ im Überblick beschrieben.

Blausäure und Berliner Blau

Kaliumcyanid KCN (umgangssprachlich „Zyankali“) oder Natriumcyanid (NaCN) sind Salze der sehr schwachen Säure HCN (Hydrogencyanid, Synonyme: Cyanwasserstoffsäure, Blausäure).

Der Name „Blausäure“ stammt vom Entdecker derselben, dem Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele (1742 bis 1786). Die Herstellung von HCN im Jahr 1782 aus „Gelbem Blutlaugensalz“ (= Kaliumhexacyanoferrat(II)) und verdünnter Schwefelsäure als Protonenspender gilt heute als erste klassische chemische Synthese:

$$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4 \text{K}^+ \quad (1)$$

$$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 4 \text{HCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2 \quad (2)$$

Der Name „Gelbes Blutlaugensalz“ stammt daher, dass man früher diese Verbindung durch Erhitzen von Blut als Quelle von Fe, C und N mit Kaliumcarbonat herstellte, indem man das beim Zusammenschmelzen erhaltene Produkt mit Wasser „ausgelaugt“ hat.

Spuren von Fe^{3+} bilden mit dem gelösten „Gelben Blutlaugensalz“ das bekannte „Berliner-Blau“, dessen Farbe auf die zwei Oxidationsstufen des Eisen-Ions in demselben Komplexion zurückgeführt wird (Charge-Transfer-Komplex):

$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{-}_{(\text{aq})} \quad (3)$$

Damit wird klar, dass die flüchtige Verbindung HCN unter bestimmten Bedingungen auch aus dem „Berliner Blau“ oder aus tiefblau verfärbtem „Gelbem Blutlaugensalz“ erzeugt werden kann. Was Scheele eben dazu veranlasst hat, Cyanwasserstoff als „Blausäure“ zu bezeichnen. Eine der englischen Bezeichnungen für HCN lautet „Prussic Acid“, was damit erklärt werden kann, dass das „Berliner Blau“ auch „Preußisch Blau“ (Prussian Blue) genannt wurde. Das „Berliner Blau“ wurde erstmals dokumentiert etwa um 1704 von den Berliner Färberleuten J.C. Dippel und H. Diesbach aus Blut, Hornspänen, Tierabfällen, Eisenspänen und Pottasche gewonnen und ersetzte als Farbstoff bald das viel teurere echte Ultramarin, das nur durch Zerpulvern von Lapislazuli gewonnen werden konnte. Auch der Name „Cyanid“ (griech: $\kappa\upsilon\alpha\nu\omicron\varsigma$ = blau) geht auf das „Berliner Blau“ zurück.

Blausäure, Cyanid und Brønsted

Das Cyanid-Ion $\text{C} \equiv \text{N}^-$ zählt zu den Pseudohalogenid-Ionen; es verhält sich in vielen Reaktionen ähnlich wie zum Beispiel Chlorid. Kaliumcyanid hat als farblose, salzartige Substanz tatsächlich einen relativ hohen Schmelzpunkt von $634,5^\circ\text{C}$, löst sich analog den Alkalihalogeniden (NaCl, KCl) extrem gut in Wasser ($716 \text{g KCN/L H}_2\text{O}$ bei 25°C) und bildet das schwer lösliche Silbersalz AgCN, das erst als Komplex wieder löslich ist.

Die zu den Cyanid-Ionen zugehörige Brønsted-Säure HCN ist sehr schwach:

$$\text{H-CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^- \quad (4)$$

$$K_s = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Deshalb reagiert das Cyanid-Ion CN^- als sehr starke Brønsted-Base bereits mit Luftfeuchtigkeit durch Hydrolyse teilweise zur molekularen, sehr flüchtigen

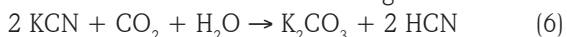
Blausäure $\text{H-C}\equiv\text{N}$ (Siedetemperatur 26°C). Lösungen von Alkalicyaniden reagieren somit entsprechend Gleichung (5) stark basisch:



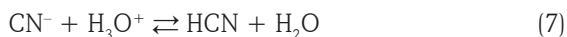
In [33] zum Beispiel wird mit Hilfe von K_b , K_s und K_w exemplarisch vorgerechnet, dass eine wässrige, 0,15 molare KCN-Lösung (9,77g/L) bereits einen pH-Wert von über 11,2 besitzt und mehr als 1% der Cyanid-Ionen protoniert als HCN vorliegen.

Das hygroskopische Salz Kaliumcyanid riecht aus diesem Grund schon an der Luft nach Cyanwasserstoff (Geruch nach Bittermandeln beziehungsweise „Marzipan“), was jedoch genetisch bedingt nur von etwa 30 bis 50% der Bevölkerung wahrgenommen werden kann. Als Geruchsschwelle für HCN findet man in der Literatur Werte zwischen 0,2 bis 5,1 mL HCN/m³ Luft [20]. Zum Vergleich: Die Empfehlung der MAK-Wert-Kommission (MAK-Wert = Maximale Arbeitsplatzkonzentration) für HCN liegt derzeit bei 1,9 mL/m³ [34].

An der Luft reagiert KCN wegen des Gehaltes an CO_2 nach Gleichung (6) allmählich zu Kaliumcarbonat. Dabei wird ebenfalls flüchtige HCN freigesetzt. Cyanide sind deshalb stets luftdicht zu lagern:



Im stark sauren Milieu des Magens reagieren Cyanid-Ionen als sehr starke Brønsted-Base nahezu quantitativ zu flüchtigem HCN. Eine orale Vergiftung mit Cyaniden erweist sich deshalb als nur kurz zeitverzögerte Vergiftung mit Blausäure. Der Bittermandel-Geruch der Ausatemluft ist bei Vergifteten ein charakteristisches Symptom, vorausgesetzt der Geruch kann von den Ersthelfern überhaupt wahrgenommen werden.



Bei Zyankali- beziehungsweise Blausäure-Vergiftungen ist somit aufgrund der Giftigkeit nicht nur rasches Handeln sondern auch ein entsprechender Ersthelferschutz (Gerätebeatmung!) angebracht.

Offensichtlich konnten die fiktiven Opfer in Agatha Christie's Roman „Blausäure“ das flüchtige Gift ebenfalls nicht riechen, sonst wäre ihnen vielleicht doch der Mandelgeruch des zweifelsfrei säurehaltigen Champagners aufgefallen...

Blausäure, Cyanid und Toxizität

Als MAK-Wert für das Salz KCN (als atembare Aerosolstaub) findet man in der GESTIS-Stoffdatenbank beziehungsweise im aktuellen Sicherheitsdatenblatt von VWR [35] jeweils 5 mg/m³ (als CN gerechnet). Um Stäube in Betrieben, in denen mit KCN oder NaCN gearbeitet wird, a priori zu minimieren, gelangen die Salze für die Industrie als kompakte Pellets in den Handel. Darüber hinaus ist für den Umgang mit Cyaniden eine entsprechende Schutzkleidung

(Schutzhandschuhe und, vor allem wegen der Basizität der Lösungen, auch Augenschutz) vorgesehen. Jeder Hautkontakt ist zu vermeiden. Cyanide, insbesondere das daraus mit Feuchtigkeit leicht gebildete HCN ist in toxikologisch relevanten Mengen auch über die Haut resorbierbar.

Die akute Toxizität von Cyaniden beziehungsweise HCN ist in weiten Teilen der Bevölkerung nicht unbekannt. Konkreter: Die LD_{50} (oral, Mensch), also die niedrigste bekannte orale letale Dosis beim Menschen wird in [35] mit 2,86 mg KCN/kg Körpergewicht angegeben. Die LD_{50} (oral, Ratte) beträgt 5 mg/kg. In [36] findet man die Feststellung, dass eine oral aufgenommene Menge von 120 bis 250 mg Kaliumcyanid bei einem erwachsenen Menschen rasch tödlich wirkt.

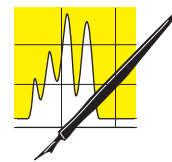
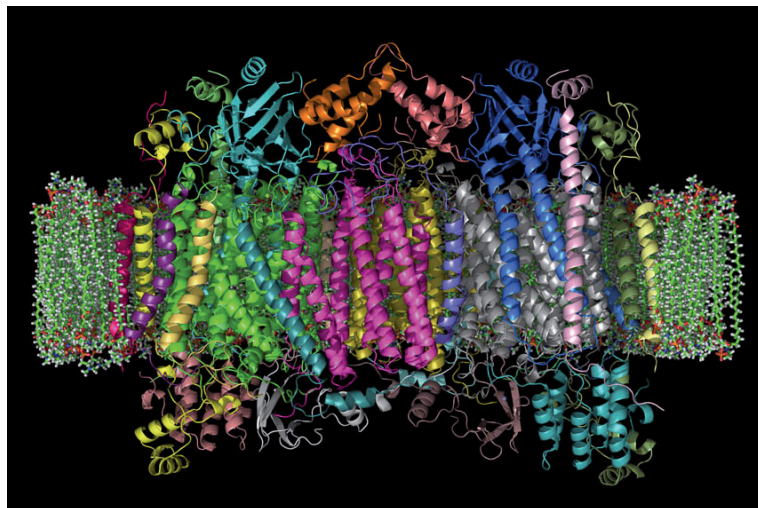
Die sehr flüchtige Blausäure HCN (Schmelzpunkt -14°C , Siedepunkt 26°C [37]) ist mit Wasser und Ethanol in jedem Verhältnis mischbar. Sie ist brennbar und bildet mit Luft innerhalb der Grenzen 5,5 bis 46,6 Vol% explosive Gemische, was bei Schädlings-Begasungen in abgedichteten Gebäuden bereits zu folgenschweren Unfällen geführt hat (siehe „Experimentelles“).

Die letalen Konzentrationen bei der Inhalation von HCN sind in [38] gelistet: LC_{50} (human, inhalativ): 3030 ppm nach einer Minute, 270 ppm nach 6-8 Minuten, 181 ppm nach 10 Minuten, 135 ppm nach 30 Minuten. Nach der GESTIS-Stoffdatenbank [34] sind 270 ppm sofort tödlich. Zum Vergleich nochmals die MAK-Wert-Empfehlung aus [34]: $1,9 \text{ mL/m}^3 = 1,9 \text{ ppm}$.

Die Giftwirkung konnte nach den grundlegenden Arbeiten von Otto Heinrich Warburg geklärt werden. Warburg erhielt 1931 den Nobelpreis für Medizin für die Entdeckung und Erforschung der Funktion des mitochondrialen Atmungsferments Cytochrom-c-Oxidase (Abbildung 5).

Das außerordentlich stark zu Komplexverbindungen neigende Cyanid-Ion hemmt die Zellatmung, in dem

Abbildung 5: Bändermodell des komplexen Enzyms Cytochrom-c-Oxidase (Rind) in der Mitochondrienmembran (Abb.: Richard Wheeler, Protein Data Bank 2006).



AUFSÄTZE

es sich an das dreiwertige Eisen der Cytochromoxidase anlagert und dieses blockiert. Dieses Enzym sollte eigentlich die (reversible) Oxidation von Cytochrom C mit Hilfe des im Blut angelieferten Sauerstoffs unter Bildung von Wasser katalysieren („biologische Knallgasreaktion“). Dabei werden pro angeliefertes O₂-Molekül vier Elektronen von vier Molekülen Cytochrom C und 4 Protonen (H⁺) aus dem Innenraum des Mitochondriums benötigt. Die bei dieser „biologischen Knallgasreaktion“ frei werdende Energie wird letztlich zur Erzeugung von ATP beziehungsweise eines Protonengradienten genutzt, bei dem pro Reaktionszyklus 4 Protonen aus dem Innenraum des Mitochondriums in den Raum zwischen innerer und äußerer Membran des Mitochondriums transportiert werden:

$$4 \text{ Cyt c (Fe}^{\text{II}}) + \text{O}_2 + 8 \text{ H}^+_{\text{innen}} \rightarrow 4 \text{ Cyt c (Fe}^{\text{III}}) + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+_{\text{außen}} \quad (8)$$

Weil durch die Blockade des essentiellen Enzyms Ferricytochromoxidase durch CN⁻ der Sauerstoff im Blut sozusagen „nicht abgeholt“ werden kann, führt dies zu einer raschen inneren Erstickung.

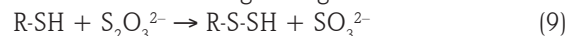
Die Symptome einer „Cyanose“ (Blaufärbung des Blutes), wie sie im Agatha Christie's Roman „Blausäure“ beschrieben sind, bleiben jedoch aus. Im Gegenteil: Infolge des Überangebotes an Oxyhämoglobin liegt sogar das venöse Blut auch sauerstoffreich und hellrosa vor. Im Gegensatz zur literarisch geprägten Präkonzepten ist eine hellrote Färbung der Haut ein charakteristisches Merkmal einer Cyanidvergiftung. Weil selbst das venöse Blut noch mit Sauerstoff angereichert ist, wäre eine Beatmung eines Vergifteten mit Sauerstoff ohne begleitende Antidot-Therapie wenig hilfreich.

Die Ausschaltung des Enzyms Ferricytochromoxidase als komplexe Cyanferricytochromoxidase lässt sich durch Methämoglobin-Bildner (Fe^{III}-Hämoglobin-Bildner) wieder rückgängig machen. Methämoglobin bildet mit freiem Cyanid und vor allem auch mit dem bereits als Cyanferricytochromoxidase gebundenem Cyanid stabiles Cyanmethämoglobin. Dadurch wird die Cytochromoxidase wieder für die Reaktion (8) ver-

fügar. Als Antidottherapie bei Cyanid-Vergiftungen wird deshalb die intravenöse Gabe von Methämoglobinbildnern wie zum Beispiel Natriumnitrit oder besser (weil schneller wirksam und nicht blutdrucksenkend) p-Dimethylaminophenol vorgeschlagen [39].

Der symptomatisch unauffällige Entgiftungsvorgang von sehr geringen Dosen an HCN (beispielsweise bei Rauchern) erfolgt durch die Bildung von Rhodanid (= Thiocyanat) mit Hilfe des Enzyms Rhodanase. Ein Schwefel-Donor bildet dabei im katalytischen Zentrum dieses Enzyms (SH-Gruppe an einem Cystein-Rest) analog der Gleichung (9) eine Disulfid-Bindung. Cyanid reagiert dann an dieser Stelle nach Gleichung (10) unter Rückbildung der Thiol-Gruppe im Enzym zu toxikologisch viel weniger problematischem Rhodanid (Thiocyanat, SCN⁻).

Da Thiosulfat (S₂O₃²⁻) gemäß Gleichung (9) als Schwefeldonor fungieren kann, wird bei akuten Cyanid-Vergiftungen nach der Gabe von Methämoglobin-Bildnern auch die intravenöse Verabreichung von Natriumthiosulfat vorgeschlagen:



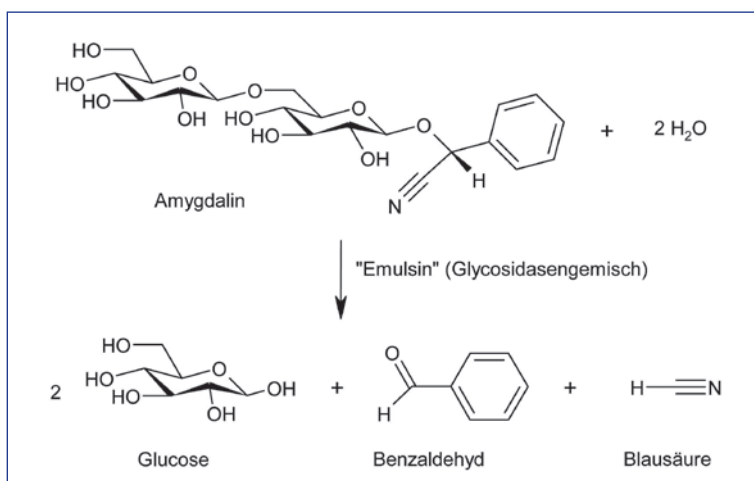
Mit der zeitgerechten Verabreichung einer passenden Dosis an Thiosulfat lässt sich nach [37] eine 20fache tödliche Cyanid-Dosis detoxifizieren.

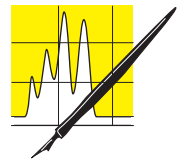
Raucher haben aufgrund dieses biologischen Entgiftungsprinzips über das Enzym Rhodanase im Vergleich zu Nichtrauchern auch ständig einen leicht erhöhten Gehalt an Thiocyanat im Blut.

Blausäure, Apfelkerne und Marzipan

(Bittere) Aprikosenkerne werden seit einiger Zeit insbesondere im Internet als „alternatives“ Allheilmittel in der Krebstherapie angeboten. Leider konnte zumindest in seriösen Studien bislang keine positive Wirkung nachgewiesen werden. Obwohl diverse europäische Überwachungsbehörden den Vertrieb solcher Aprikosen-Produkte schon mehrfach untersagt haben, wird man zum Beispiel in „eBay“ noch immer fündig, wo drei Pfund (etwa 1,36 kg) Apricot kernels um 63 Dollar inkl. Shipping geordert werden können. Sicherheitshalber meint der rechtskundige und geschäftstüchtige „Gewürz-Verkäufer“: *“We sell them as a spice, however, we also receive many consumer reports touting the anti-cancer and anti-tumor benefits of our apricot kernels.”* [40]. Spekuliert wird mit einer „inneren Erstickung“ der besonders rasch wachsenden Tumorzellen gemäß dem im Abschnitt „Blausäure, Cyanid und Toxizität“ beschriebenen Wirkungsmechanismus von Blausäure beziehungsweise durch das in Aprikosenkernen enthaltene cyanogene Glycosid Amygdalin. Vermarktet wird Amygdalin mit der geradezu frivolen Bezeichnung „Vitamin B17“.

Abbildung 6: Enzymatischer Abbau von Amygdalin zu Glucose, Benzaldehyd und Blausäure.





Amygdalin ((R)- α -[6-O- β -D-Glucopyranosyl- β -D-glucopyranosyl]oxy]-benzenacetonitril), ein Bitterstoff der phylogenetisch von rund 2000 Arten des Pflanzenreiches gegen Fressfeinde entwickelt worden ist, wird gemäß Abbildung 6 enzymatisch in Glucose, Blausäure und Benzaldehyd gespalten. Das im pflanzlichen Material bereits existente Glycosidasen-Gemisch zur Spaltung cyanogenen Glycosids kommt dabei in der Regel erst nach Zerstörung der Zellstrukturen (beim Zerkleinern von diversen Steinobstkernen) mit dem Substrat (Amygdalin) selbst in Kontakt. Nach [41] soll der weiche, bittere Samen der Marillenkerne bis zu 8% Amygdalin enthalten, aus dem auf diese Weise beträchtliche Mengen an Blausäure gebildet werden können. Der potenzielle Gehalt an Blausäure in bitteren Marillenkernsamen wird in [42] mit 40 bis 400 mg HCN pro 100 g Kerne angegeben. Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung rät den Verbrauchern deshalb, nicht mehr als ein bis zwei bittere Kerne der Aprikosen (*Prunus armeniaca*) pro Tag zu konsumieren oder ganz auf den Verzehr zu verzichten [43].

Pfirsichkerne, eigentlich der weiche Samen von Pfirsichen (*Prunus persica*), können nach [44] etwa 2 bis 3 Massenprozent Amygdalin enthalten. Solche Proben sollen rund 250 mg Blausäure pro 100g Kerne freisetzen können (2500 ppm).

Bittermandeln (*Prunus amygdalus amara*) enthalten im Unterschied zu Süßmandeln (*Prunus dulcis*) bis zu 5% Amygdalin. In [45] wird ein Gehalt von 280 bis 310 mg gebundener Blausäure pro 100 g Kerne angegeben (2800 bis 3100 ppm). Vergiftungen durch den Konsum von Bittermandeln sind in der Literatur [46] gut dokumentiert. So beträgt die letale Dosis bei Erwachsenen etwa 60 Kerne, bei Kindern 5 bis 10 Stück. In nicht behandeltem Bittermandelöl, bestehend aus etwa 95% Benzaldehyd, sind bis zu 4% Blausäure nachweisbar. Zehn Tropfen (nicht „entbittertes“) Bittermandelöl können somit für ein Kind tödlich sein [46].

Das in kleinen Ampullen käufliche Backaroma „Bittermandelöl“ ist deshalb auch nicht aus natürlichen Bittermandeln gewonnen, sondern enthält der Einfachheit halber nur synthetisch hergestelltes Benzaldehyd („Marzipanaroma“).

Marzipan (Rohmasse) besteht meist aus zwei Drittel geschälten und gemahlene süßen Mandeln und einem Drittel Zucker. Einerseits tragen nun Mandelbäume (*Prunus dulcis*) vereinzelt auch bittere (cyanogene) Süßmandeln, die äußerlich nur schwer von normalen Süßmandeln zu unterscheiden sind; andererseits darf der Anteil an (stärker aromatischen) bitteren Mandeln in der Marzipan-Rohmasse je nach Qualität auf bis zu 12% angereichert werden. Weil durch diesen hohen Prozentsatz an cyanogenen Mandeln bereits toxikologisch relevante Mengen an Blausäure freigesetzt werden würden, ist eine „Entbitterung“ vorgeschrieben. So wird bei

der Erzeugung von Rohmarzipan durch längeres Wässern und Erhitzen der Mandelmasse die gemäß Abbildung 6 enzymatisch gebildete, sehr flüchtige Blausäure von der Mandelmasse abgetrennt. Das eigentliche „Marzipan-Aroma“ (= biogener Benzaldehyd) bleibt dabei großteils in der Mandelmasse zurück. Entsprechend der deutschen Aromenverordnung darf Marzipan höchstens 50 mg Blausäure pro kg Marzipan enthalten [47].

Zur Herstellung des italienischen, stark nach Marzipan schmeckenden Likörs „Amaretto“ darf als natürliches Aroma nur „entbittertes“ Bittermandelöl verwendet werden. Bei der Spirituose „Aprikosenbrand“ mit mindestens 37,5% Alkohol ist der Gehalt an Blausäure mit 100 mg/L begrenzt. Das toxikologische Problem bei diversen Steinobstbränden ist dabei vor allem das Bildungspotenzial für Ethylcarbammat, das sich bei der Lagerung aus Blausäure und Alkohol unter Beteiligung von Benzaldehyd beziehungsweise unter Einfluss von Licht bilden kann. Da Ethylcarbammat ($\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Carbamidsäureethylester, Ethylurethan) genotoxisch ist und zumindest im Tierversuch auch als canerogen eingestuft wird, kann kein Schwellenwert angegeben werden, unter dem die Substanz ungefährlich wäre [48]. Als technisch vermeidbar gilt ein Wert von über 0,4 mg/L Spirituose. Steinobstbrände können bis zu 10 mg/L Ethylcarbammat enthalten [49].

In [50] ist auch das cyanogene Potenzial von gewöhnlichen Apfelkernen dokumentiert, die neben Amygdalin auch noch eine geringe Menge des verwandten Sambunigrin ((S)-(β -D-Glucopyranosyloxy)phenylacetonitril) enthalten: Je nach Bestimmungsmethode liegen die Resultate in [50] bei Apfelkernen zwischen 690 und 790 mg HCN-Äquivalent/kg Kerne (690 bis 790 ppm), also deutlich weniger als bei Bittermandeln, sonst jedoch in der Größenordnung der ebenfalls untersuchten Marillen- und Pfirsichkern-Sorten (Marillenkern: 785 bis 813 ppm; Pfirsichkern: 710 bis 720 ppm).

In Anbetracht der Giftigkeit von Cyanid und HCN könnte die schlecht dokumentierte Fallbeschreibung in [51], wonach ein Mann nach dem Verzehr einer großen Schale (?) Apfelkerne an einer Cyanid-Vergiftung gestorben sei, durchaus stimmen. Um Apfelkerne von gewissen „modernen“ Apfelsorten kann es sich jedoch dabei nicht gehandelt haben. Die im experimentellen Teil beschriebene Abschätzung des potenziellen Cyanid-Gehaltes ergab bei verschiedenen Apfelsorten nämlich ganz unterschiedliche Ergebnisse. Bio-Äpfel von „alten“ Kultursorten (zum Beispiel „Kronprinz Rudolf“) hatten wesentlich mehr Kernmaterial mit ausgeprägtem Amygdalin-Gehalt im Vergleich zu den hoch gezüchteten „Idared“ und Co. Plantagen-Äpfel haben es offensichtlich nicht mehr nötig, ihren wertvollen Gen-Pool selber gegen allzu gefräßige Apfelwickler- und -raupen zu verteidigen. Darum kümmert sich der Obstbauer selbst.

Blausäure und Zigarettenrauch

HCN-Moleküle rotieren Lichtjahre entfernt zusammen mit Ethin als Synthesebausteine von Proteinen und anderen Bausteinen des Lebens um potenzielle Planeten [52]. Blausäure findet sich als Nitril der Ameisensäure auch in diversen Pyrolyseprodukten. Wie zu erwarten entsteht HCN in größeren Mengen vor allem beim Abbrand des Kunststoffes Polyacrylnitril $R-[CH_2-CHCN]_n-R$.

Blausäure zählt darüber hinaus auch zu jenen wenigen Schadstoffen im Zigarettenrauch, die für Passivraucher nicht relevant sind. Weil sie im (inhalierten) Hauptstromrauch in viel größerer Konzentration vorkommt, als im Nebenstromrauch, der in den Zügpausen von der Zigarette aufsteigt. Um die auf den Zigarettenpackungen angegebenen Schadstoffgehalte (Teer, Nikotin, Kohlenmonoxid) pro Zigarette für den aktiven Raucher ermitteln zu können, wurden genormte Abrauchverfahren entwickelt. Konkret wird dabei das Rauchverhalten eines durchschnittlichen Rauchers mittels „Abrauchmaschine“ simuliert [53]. Die „Normraucher-Maschine“ zieht ein Mal pro Minute an der zu prüfenden Zigarette („Zugfrequenz“ = 1/min). Die Zugdauer beträgt jeweils 2 Sekunden, das Zugvolumen 35 mL. Abgeraucht wird bis auf eine definierte Stummellänge, wodurch pro Zigarette 10 Züge (in Summe also 350 mL Hauptstromrauch) erfasst werden (Abbildung 7).

Unter diesen Bedingungen liegen die gesetzlich vorgeschriebenen Höchstmengen für Teer bei 10 mg, für Nikotin 1 mg und für Kohlenmonoxid bei 10 mg pro Zigarette [54].

Neben diesen deklarierungspflichtigen Schadstoffen bildet sich im Hauptstrom noch eine Fülle von weiteren problematischen Substanzen, je nach Literaturangabe auch etwa 0,2mg [29] bis zu 0,5 mg Blausäure [55]. Cyanwasserstoff wird bei Verbrennungstemperaturen von etwa 900°C (Zugphasen) vor

allem aus den im Tabak enthaltenen Aminosäuren beziehungsweise Nitrat gebildet.

Diese 0,5 mg Blausäure pro 350 mL Hauptstromrauch wären umgerechnet auf 1 m³ bereits 1428 mg HCN (= etwa 0,053 Mol/m³, bei 30°C und einer Molmasse von 27g/Mol = 1330 ppm HCN). Zum Vergleich die Toxizität von HCN (inhalativ): LC₅₀ = 3030 ppm nach einer Minute und 270 ppm nach 6 bis 8 Minuten...

Ein Glück für den Raucher, dass es passive Zügpausen „zwecks Produktion des Nebenstroms“ gibt und das akkumulierte Hauptstromrauch-Volumen von 350 mL aus 10 Zügen beim zusätzlichen Atemholen mit viel Frischluft verdünnt wird.

Die physiologische Wirkung der Blausäure im Hauptstromrauch reicht fatalerweise dennoch aus, um den natürlichen Reinigungsmechanismus des Atemtraktes, das Flimmerepithel auszuschalten. Millionen von Zellen mit beweglichen, 5 bis 10 µm langen Härchen bilden zusammen mit Schleim bildenden Becherzellen einen förderbandartigen Zellteppich. Unter normalen Umständen schlagen diese Flimmerhärchen wellenartig bis zu 1000 Mal in der Minute in Richtung Rachen und transportieren auf diese Weise unwillkürlich eingeatmete Staubteilchen und Bakterien aus dem Atemtrakt heraus. In der Luftröhre werden dabei Geschwindigkeiten bis zu 1 cm pro Minute erreicht [56]. Im Schleim gebundene Fremdpartikel werden nach Erreichen der Speiseröhre automatisch geschluckt. Wenn die Blausäure des Hauptstromrauches dieses lebenswichtige Flimmerepithel betäubt hat, muss der typische „Raucherhusten“ die Reinigungsfunktion übernehmen. Mit dieser sehr oberflächlichen Reaktion auf fremde Partikel in der Lunge lässt es sich jedoch nicht vermeiden, dass mit der Zeit alle feinen Verästelungen der Bronchien mit (cancerogenen) Teerstoffen des Zigarettenrauches verklebt werden...

Blausäure und Barockaltar

Wertvolle hölzerne Kunstwerke in Museen und Kirchen, historische Dachstühle, Orgelgehäuse und Bildträger aus Holz sind nicht selten Opfer von kleinen, unscheinbaren Käfern. Genau genommen sind es deren Larven. Vor allem die Larven des Hausbockkäfers und des Braunen Splintholzkäfers aus der Familie der Nagekäfer (Anobiiden) sind die Täter. Die Larven dieser Käfer durchziehen nagend das Holz oft bis zur völligen Zerstörung (Abbildung 8). Je nach Käferart dienen verschiedene Kohlenhydrate (Cellulose und Stärke) und Eiweißstoffe als Nährstoffe. Weil Stärke und Eiweiß im Holz meist rar sind, müssen sich die Larven durch große Holzmassen fressen, um den Bedarf decken zu können.

Holz zerstörende Insekten können mit verschiedenen Mitteln bekämpft werden: Insektizide auf Salz- oder Lösemittelbasis, Wärmebehandlungen mit Heißluft und diverse Begasungsverfahren.

Abbildung 7: Stark vereinfachte Messung von Blausäure im Hauptstromrauch mit Dräger-Röhrchen und Gasspürpumpe (siehe „Experimentelles“).



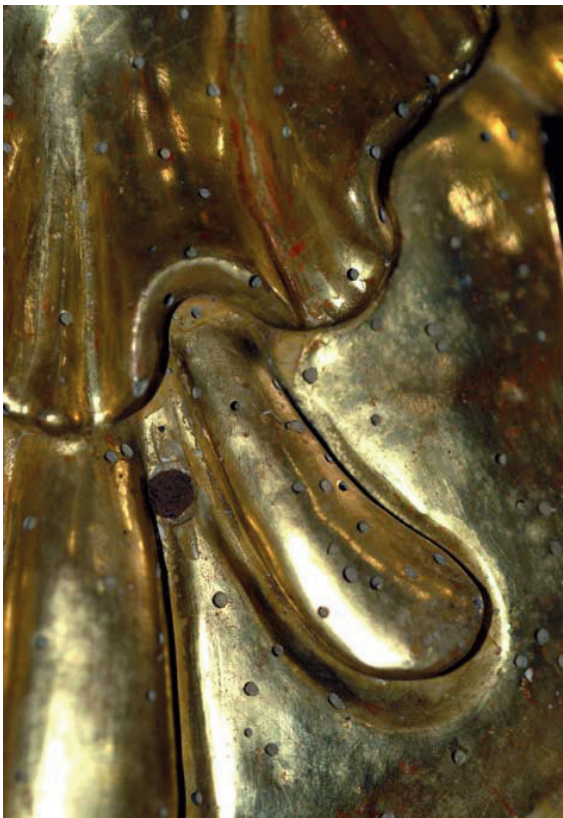


Abbildung 8: Der Anobienbefall am barocken Inventar der Kirche in St.Veit/Vogau war von außen durch die kreisrunden Fluglöcher leicht erkennbar. Die Struktur zerstörenden Fraßgänge bleiben durch eine dünne äußere Holzschicht verborgen, sie können aber das ganze hölzerne Kunstwerk durchziehen.

Bei sorgfältiger Vorgangsweise scheinen Begasungen, eigentlich „Durchgasungen“ von wertvollen Kunstwerken noch das kleinere Übel zu sein. Von Vorteil sind vor allem das gute Eindringvermögen des Begasungsmittels, die umfassende Wirksamkeit gegen alle Stadien der Insekten und die Möglichkeit der rückstandsfreien Dekontamination nach der Begasung. Bei der Inertgasbehandlung mit Stickstoff in geschlossenen Begasungskammern muss der Restsauerstoff auf 0,5% gesenkt werden, damit die Holz zerstörenden Insekten je nach Holzart, Materialstärke und Temperatur innerhalb von drei bis sechs Wochen (!) sicher abgetötet werden [57]. Für Hochbauten wie Fachwerkhäuser und Kirchen wird anstelle von Stickstoff auch über 60%iges Kohlendioxid verwendet, das in dieser Konzentration ebenfalls mindestens vier Wochen einwirken muss. Bei hoher Luftfeuchtigkeit kann es dabei durch die Bildung von Kohlensäure bereits zu merklichen Farbwertsveränderungen bei Pigmenten (zum Beispiel bei Ultramarin) in Gemälden kommen.

Mit toxischen Gasen wie Blausäure, Phosphorwasserstoff (PH_3) oder Sulfuryldifluorid (SO_2F_2) lässt sich die Begasungsdauer signifikant verkürzen. Allerdings sind beträchtliche Sicherheitsvorkehrungen zu treffen, um eine Gefährdung von Personen ausschließen zu können.



Abbildung 9: Das große Langhaus der Barockkirche von St. Veit/Vogau (Stmk) erforderte mehr als 120 kg (!) Blausäure, damit alle hölzernen Kunstobjekte inklusive Orgel-Gehäuse durchgast werden konnten.

So wurde beispielsweise vor wenigen Jahren das gesamte barocke Langhaus der Wallfahrtskirche von St. Veit am Vogau (Stmk) hermetisch abgedichtet und entsprechend dem Raumvolumen und der trotz sorgfältiger Abdichtung unvermeidlichen Diffusion mit insgesamt mehr als 120 kg (!) HCN begast. Vor der aufwändigen Restaurierung der wertvollen Orgel galt es, das gesamte Inventar von Anobien zu befreien, um einen erneuten Befall der eingebauten Holzteile zu verhindern [21]. Wie in anderen Fällen auch wurde die sichere Durchgasung der hölzernen Kunstobjekte mit befallenen Testhölzern unterschiedlicher Stärke kontrolliert. Von Zeit zu Zeit wurde ein derartiges Testholz aus dem begasten Bereich entnommen, auf-



Abbildung 10: Geöffneter Zyclon-B-Behälter mit den Pellets (gipshaltige Erco-Würfel, in denen die Blausäure aufgesaugt war; Abb.: GNU Goku122).

geschnitten und auf noch lebende Anobien-Stadien untersucht. Die Begasung selbst dauerte nur vier Tage, die kontrollierte Lüftung der Kirche zehn Tage. Auf eine Reduktion des großen Kirchenraumvolumens durch einen in der Mitte positionierten, riesigen Folienballon wurde verzichtet. Dafür wurde der Bevölkerung die Möglichkeit geboten, von Anobien befallene private Möbelstücke und Kunstgegenstände während der Begasung in der Kirche zu deponieren. Rechnerechnisch könnten die konkret eingesetzten 120 kg HCN bereits für rund 2 Millionen Menschen tödlich sein. Bei der Begasung von Kirchen im dicht besiedelten Gebiet wird heute häufig nicht mehr kontrolliert (langsam) gelüftet; das Giftgas wird vielmehr wieder gezielt abgesaugt und entsorgt.

Mord mit Blausäure und Cyanid

Zum Schutz von Lebensmittelvorräten und Betrieben (vor allem Getreidemöhlen) gegen tierische Schädlinge ist die Verwendung von toxischen Gasen seit langem bekannt: Cyanwasserstoff seit 1857, Ethylenoxid seit 1927, Phosphin seit 1936 [58]. Ermutigt durch die Erfolge bei der Durchgasung von Getreidemöhlen wurden in Schweden im Jahr 1921 die ersten Begasungen mit Cyanwasserstoff gegen Hausbock- und Anobienbefall durchgeführt. Die relativ einfache Handhabung der sehr flüchtigen Blausäure in Form von Zyklon B (= Blausäure, aufgesaugt in Kieselgur und mit einem geruchsintensiven Warnstoff versehen in Blechdosen eingeschweißt, Abbildung 10) geht auf den Nobelpreisträger Max Haber zurück, der im Jahr 1917 den „Technischen Ausschuss zur Schädlingsbekämpfung“ gründete, aus dem dann die DEGESCH (Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung)

Abbildung 11: Zur Gewinnung des Edelmetalls für die Münze „Die Kronen der Habsburger“ (Feinheit: 986 Au = 98,6%, Feingewicht 16 g Gold) wurden de facto etwa 1,8 kg (!) Cyanid und 8 m³ Frischwasser benötigt. „Daneben“ wurden bezogen auf die „Vaal River“-Goldvorkommen zusätzlich 820 kg CO₂-Äquivalente an Treibhausgasen freigesetzt. Die Münze kostete am 18. Nov. 2008 exakt 385 Euro. Der Tagespreis für Gold (Feingold Fixing) lag bei 19,79 Euro/g. Der reine Goldpreis der Münze betrug somit am Tag des Ankaufes 316,64 Euro.



hervorging. Diese Firma hielt auch bis 1942 die Mehrheitsanteile der Hamburger Firma TESTA (abgeleitet von den beiden Teilhabern Tesch und Stabenow), die während des Krieges als wichtigste Vertriebsfirma für Zyklon B (ohne Warnstoff) an die Menschen verachtenden Konzentrationslager der Nationalsozialisten fungierte. In den Jahren 1941 bis 1945 wurden mit dem Schädlingsbekämpfungsmittel Zyklon B in den Lagern der Nazis etwa 1 Million Menschen ermordet [59]. Der Gründer der Firma TESTA, Dr. Bruno Tesch, von 1915 bis 1920 Assistent bei Max Haber, wusste von der missbräuchlichen Verwendung des Giftes und wurde im Jahr 1946 auch zum Tod verurteilt und hingerichtet. Ab 1947 wurde die Firma TESTA (der Name stand nun für Technische Entwesungsstation) bis zum Jahr 1979 weiter geführt. Die Firma DETIA-DEGESCH gibt es noch heute [59]. Als internationaler Marktführer befasst sie sich mit Schädlingsbekämpfung und Vorratsschutz unter anderem auf Basis von Phosphinen.

Cyanid und Goldgräber

Die größten, mit heutiger Technik wirtschaftlich nutzbaren Goldreserven der Welt befinden sich im Witwatersrand Basin in Südafrika. Nach Australien (Goldproduktion 2007: 280t) und noch vor China (Goldproduktion 2007: 250t) liegt Südafrika mit 270t (2007) noch immer im Spitzenfeld der Gold produzierenden Länder [60]. Fast die Hälfte des global jemals „geschürften“ Goldes kommt aus Südafrika. Obwohl dort viele ältere Minen schon ausgebeutet sind, ist „the Rand“ noch immer die bedeutendste Abbau-Region in Südafrika. Der drittgrößte Goldlieferant der Welt, der AngloGold Ashanti Konzern, betreibt in diesem Gebiet zwei große Produktionsstätten. Eine davon, die „Vaal River Operations“, lieferte mit ihren 15 870 Beschäftigten im Jahr 2007 insgesamt 35 123 kg vom Gelben Metall. Dieser Jahresertrag an Gold erforderte nach eigenen Angaben des Konzerns den Einsatz von unglaublichen 3 917 812 kg Cyanid, 17 217 443 m³ Frischwasser und 7 365 629 GJ Primärenergie. Für das Jahr 2007 errechnen sich etwa 1,8 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalente an GHG (Greenhouse Gas) Emissionen [61] (Abbildung 11).

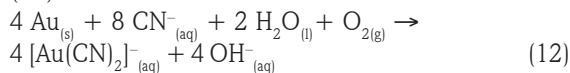
Bezogen auf die obigen Zahlen mussten somit für 1 Gramm Gold etwa 112 g Cyanid und rund 500 Liter Frischwasser eingesetzt werden, um das Edelmetall aus dem meist aus großer Tiefe geförderten Konglomerat aus stark verdichtetem Sand und Geröll eines prähistorischen Flussdeltas isolieren zu können. Je nach Mine beträgt der gemessene Goldgehalt des Förderguts in dieser Region zwischen 5,30 und 21,17g pro Tonne. In [62] wird die Abbauwürdigkeit in Abhängigkeit vom jeweiligen Goldpreis und dem technischen Gesamtaufwand mit mindestens 3 ppm (3 g/t) angegeben.

Die sicheren und wahrscheinlichen Gold-Reserven im Gebiet der „Vaal River Operations“ beziffert Anglo-

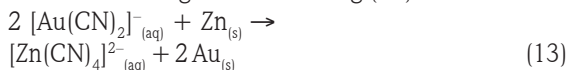
Gold Ashanti mit insgesamt 513 425 kg. Wenn es gelingen würde, die Jahresproduktion aus dem Jahr 2007 zu halten, so wäre dieses Gebiet somit in weniger als 15 Jahren völlig ausgebeutet. Die mit zukünftiger Technik (unabhängig von der derzeitigen Wirtschaftlichkeit) noch abbaubaren Gold-Ressourcen schätzt man in dieser Region auf insgesamt 1 471 327 kg.

Weil die Goldvorkommen weltweit größtenteils nur mehr durch Cyanid-Laugerei nutzbar gemacht werden können, beträgt der globale Cyanid-Verbrauch zur Gewinnung des Edelmetalls mittlerweile etwa 250 000 Tonnen pro Jahr [62]. Jährlich werden weltweit 2500 Tonnen Gold gewonnen, was mit dem Cyanidverbrauch pro Tonne Gold aus der Region „Vaal River Operations“ gut übereinstimmt.

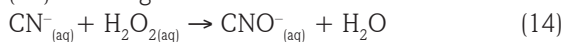
Die Cyanid-Laugerei nutzt die Tatsache, dass elementares Gold in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit Komplexbildnern wie Cyanid gemäß Gleichung (12) relativ leicht löslich ist:



Ausgelaugt werden auf diese Weise auf mechanischem Weg erzeugte Vorkonzentrate und feinst gemahlene, goldhaltige Roherze. Die Laugung erfolgt nach Zusatz von Kalk in Pachuka-Tanks mit Volumina bis zu 200 m³, in denen die Suspension aus Erzpulver und Cyanidlösung (etwa 150 g NaCN/Tonne) durch eingepumpte Luft 24 Stunden lang umgewälzt wird. An die mehrstufige Laugung schließt sich eine Trennung durch Sedimentation und Filtration. Die Abtrennung des Goldes aus der Lösung erfolgt durch Zugabe von Zink-Pulver gemäß Gleichung (13):



Überschüssiges Zink wird durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure vom zementierten Gold wieder separiert. Bei der Entgiftung der sehr toxischen Abfall-Lösungen in diversen Absetzbecken setzte man noch vor einigen Jahren nur auf die UV-Strahlung der Sonne. Heute hat die Entgiftung mit Wasserstoffperoxid durch Oxidation zu Cyanaten gemäß Gleichung (14) zu erfolgen:



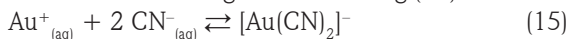
Alle neuen Anlagen zur Gewinnung von Gold durch Cyanid-Laugung arbeiten zusätzlich mit körniger Aktivkohle, die der Suspension (Pulb) in den Pachuka-Tanks beigemischt wird [62]. Der Goldcyanid-Komplex wird an dieser Aktivkohle adsorbiert, die sich durch Sieben leicht abtrennen lässt. Diese mit Goldcyanid beladene Aktivkohle wird mit konzentrierter Cyanid-Lösung extrahiert. Aus der resultierenden, aufkonzentrierten Goldcyanid-Lösung kann das Gold durch Elektrolyse kathodisch abgeschieden werden. Die Aktivkohle wird durch Behandlung mit Wasserdampf regeneriert und erneut verwendet. Bei diesem „Carbon-in-Pulp“-Verfahren erspart man sich eine Filtrationsstufe.

Cyanid und Galvanik

Beim elektrolytischen Vergolden muss die Konzentration an freien Gold-Ionen klein und konstant gehalten werden. Einerseits soll sich das sehr edle Gold infolge einer simplen nasschemischen Redox-Reaktion nicht unkontrolliert und schwammig-lose auf dem unedleren metallischen Untergrund abscheiden. Andererseits sollen bei einer Elektrolyse die kathodisch verbrauchten Gold-Ionen aus dem Elektrolyt ausreichend rasch wieder verfügbar gemacht werden können.

Bereits im Jahr 1840 entdeckte John Wright, ein Arzt aus Birmingham, dass die elektrolytische Vergoldung von Gegenständen am besten mit cyanidischen Goldlösungen gelang. George und Henry Elkington, die Eigentümer eines Vergoldungsbetriebes in Birmingham patentierten das Verfahren noch im gleichen Jahr.

Das chemische Geheimnis der geringen freien Gold-Ionenkonzentration $\text{Au}^{+}_{(aq)}$ in cyanidischen Goldlösungen liegt in der riesigen Komplexbildungskonstante der Reaktion gemäß Gleichung (15):



Das Gleichgewicht der Gleichung (15) liegt ganz auf der Seite des Gold-Komplexes ($K = 2 \cdot 10^{38}$). Selbst in schwach sauren Goldelektrolyten bis pH 3, in denen die Konzentration an freien Cyanid-Ionen entsprechend der Gleichung (4) sehr gering ist, bleibt der Dicyano-Komplex des Goldes noch stabil und die freie Goldionen-Konzentration so klein, sodass die elektrochemische (kathodische) Abscheidung von Gold gemäß Gleichung (16) mittels Stromdichte und Spannung gut steuerbar ist:



Saure Goldelektrolyte sind gemäß Gleichung (15) häufig wässrige Lösungen von Kaliumdicyanoaurat, in denen sich auch noch Cobalt- und Nickelverbindungen befinden. Als Anoden fungieren platinisiertes Titan oder rostbeständiger Stahl. Es lassen sich glänzende und auch harte Gold(legierungs)schichten abscheiden. Auch pH-neutrale Goldelektrolyte enthalten meist Kaliumdicyanoaurat und praktisch kein freies Cyanid.

Derartige Elektrolyte werden heute beispielsweise zur elektrolytischen Vergoldung von Steckerleisten und Kontakten für die Prozessoren auf diversen Motherboards und Platinen der PCs und sonstigen elektronischen Geräten verwendet. Gold bildet an den Kontakten selbst unter widrigen Bedingungen keine störenden hochohmigen Oxidschichten.

Alkalische Gold-Elektrolyte zählen zu den ältesten Elektrolyten [10]. Wegen des freien Cyanids, auch als Resultat der verschobenen Gleichgewichte bei den Gleichungen (15) und (5) ist die Galvanisierung mit derartigen Elektrolyten besonders aufwändig bezüglich Sicherheit für Mensch und Umwelt. Elektrolysiert wird mit löslichen Gold- beziehungsweise



AUFsätze

Gold-Kupferanoden und Gold-Silber-Anoden. Es lassen sich reine Goldschichten, aber auch Gold-Kupfer und Gold-Silber-Schichten erzeugen.

Je nach Verwendungszweck werden Gold oder Gold-Legierungen in unterschiedlicher Schichtdicke abgeschieden: Elektronische Bauteile werden galvanisch mit 0,5 bis 5 μm dünnen Schichten versehen. Die nicht deckende „Hauchvergoldung“ von weniger als 0,5 μm Schichtdicke könnte bereits zur Porenkorrosion führen.

Billiger Modeschmuck oder Dekorgegenstände sind häufig mit Schichten von etwa 25 μm (0,025 mm) ebenfalls nur hauchdünn vergoldet. Zum Vergleich scheint die Blattvergoldung aber noch Material sparer: Blattgold kann heute mit 0,1 μm Schichtdicke und weniger hergestellt werden.

Während man im Jahr 1987 noch schätzte, dass weltweit jährlich etwa 1000 t Gold zu Schmuck verarbeitet beziehungsweise für das Vergolden 60 t verbraucht werden [63], betrug der globale Goldbedarf im Jahr 2006 für die Schmuckindustrie trotz eines Rückgangs im Vergleich zum Jahr 2005 bereits 2250 t [64]. Die gesamte Jahresproduktion an Gold lag bei 2470 t [60]. Die Elektronikindustrie und die Zahnmedizin benötigen im gleichen Zeitraum offensichtlich nur bescheidene 9% der gesamten gewonnenen Goldmenge.

Blausäure als Rohstoff

Synthetisch erzeugte Blausäure wird nicht nur in riesigen Mengen mit NaOH und KOH in Umkehrung der Gleichung (5) zu Cyaniden für die Gold-Industrie beziehungsweise für die Galvanik neutralisiert. Ein viel größerer Teil der mittlerweile auf insgesamt etwa 1,8 Millionen Tonnen [65] geschätzten HCN-Weltproduktion wird auch in der organischen Synthese benötigt; zum Beispiel zur Herstellung von Hexansäuredinitril (Dicyanobutan). Dazu wird HCN meist mit petrochemisch gewonnenem Buta-1,3-dien mittels Ni-Katalysatoren in einer formalen Additionsreaktion nach Gleichung (17) zu Hexansäuredinitril umgesetzt:

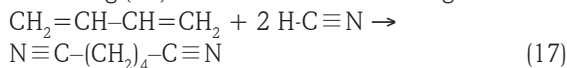


Abbildung 12: Cyanacrylat-Kleber: 2-Cyanoacrylsäuremethyl-ester-moleküle polymerisieren durch Spuren von Hydroxid aus der Luftfeuchtigkeit.

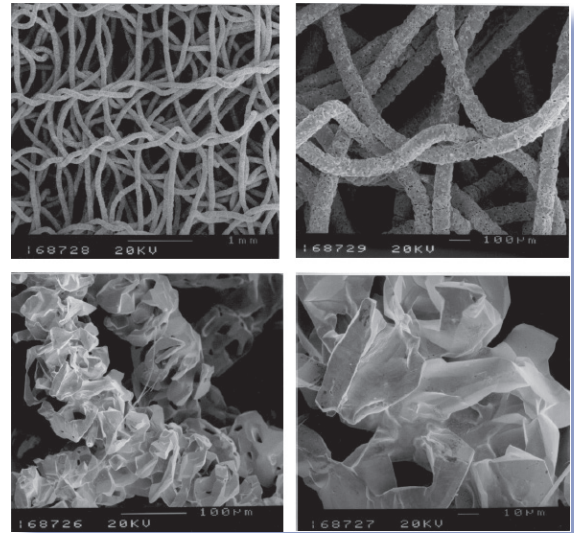
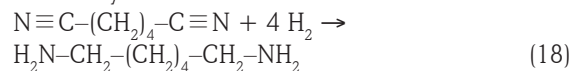
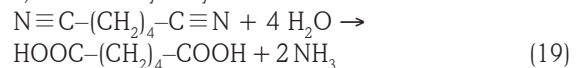


Abbildung 13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Katalysatornetztes nach Einsatz in der HCN-Synthese nach Andrussov (Abb.: Courtesy of Umicore AG&Co.KG, Hanau).

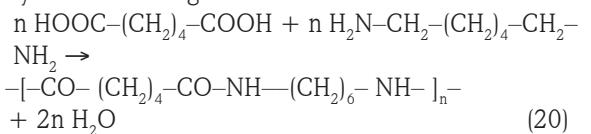
Hexansäuredinitril ist eine Vorstufe bei der Herstellung von Polyamid (PA66 = Nylon). Einerseits kann Hexansäuredinitril nach Gleichung (18) zu Hexan-1,6-Diamin hydriert werden:



Andererseits lässt sich Hexansäuredinitril zu Hexan-1,6-disäure hydrolysieren:



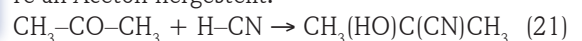
Aus Hexan-1,6-diamin und Hexan-1,6-disäure wird nach Gleichung (20) durch Polykondensation das Polyamid PA66 hergestellt:



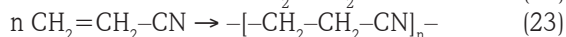
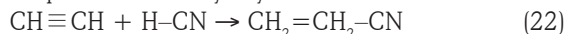
Blausäure dient aber auch zur Herstellung von Acetoncyanhydrin (2 Cyanopropan-2-ol), das auch als Vorprodukt für die Herstellung von Plexiglas (PMMA Polymethylacrylsäuremethylester) und zur Gewinnung verschiedener Polyacrylatkunststoffe (zum Beispiel Polyacrylnitril PAN) benötigt wird.

Sekundenkleber sind Cyan-Derivate der Acrylsäure. Es handelt sich dabei um Cyanacrylsäureester (zum Beispiel 2-Cyanoacrylsäuremethylester, Abbildung 12), die bereits durch Spuren von Hydroxid (aus der Autoprotolyse von Wasser, also auch mit Luftfeuchtigkeit) polymerisieren.

Acetoncyanhydrin wird durch Addition von Blausäure an Aceton hergestellt:



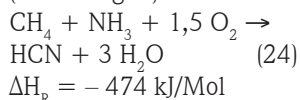
Die Addition von HCN an Ethin führt ebenfalls zum Vorprodukt von Polyacrylnitril:



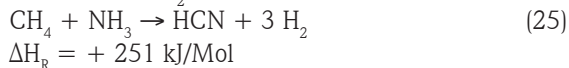
Darüber hinaus wird Blausäure im industriellen Maßstab auch zur Herstellung von Aminosäuren und vielen anderen Derivaten benötigt.

Die Herstellung von HCN in der Größenordnung von Millionen Tonnen jährlich erfordert auch im großen Maßstab gut verfügbare und möglichst billige Ausgangsstoffe wie zum Beispiel Methan und Ammoniak.

Das seit 1930 wichtigste Verfahren zur Herstellung von HCN aus Methan (Erdgas), Ammoniak und Sauerstoff ist nach dem Erfinder Leonid Andrussow benannt (Abbildung 13):



Die stark exotherme Reaktion wird bei etwa 1200°C mit Netzen aus mit Rhodium dotiertem Platin katalysiert. Neben dem Andrussow-Verfahren hat das BMA-Verfahren (Blausäure aus Methan und Ammoniak) der Firma Degussa großtechnische Bedeutung erlangt. Dabei wird Methan zusammen mit Ammoniak durch ein mit Platin katalytisch beschichtetes Rohr geleitet. Bei Temperaturen um 1400°C bildet sich nach Gleichung (25) in einer endothermen Reaktion ein Gasgemisch aus HCN und H₂:



Experimentelles

Die folgenden Experimente mit KCN und HCN wurden so konzipiert, dass sich für die sachkundigen Lehrkräfte eine Giftbezugsbestätigung O mit den daraus resultierenden administrativen Verpflichtungen erübrigt. Die toxischen Substanzen KCN und HCN werden aus frei zugänglichen Schulchemikalien oder

Abbildung 14: Das HCN-Röhrchen muss bei 400 mL Hauptstrom (4×100 mL Hubvolumen) mehrmals gewechselt werden. Die Teilergebnisse werden entsprechend den von der Hubzahl abhängigen Messbereichen addiert.



aus biologischem Material in situ direkt für die jeweils beabsichtigte Umsetzung in geringster Menge erzeugt. Nach Beendigung der jeweiligen Nachweis- und Modellreaktionen, die bei Bedarf in geschlossenen Systemen erfolgen, wird das Reaktionsgemisch sofort wieder detoxifiziert.

Aufgrund der toxikologischen Brisanz von Blausäure und Cyaniden ist trotz der geringen Substanzmengen äußerste Vorsicht geboten. Die fachlichen Hinweise zu den spezifischen Eigenschaften dieser toxischen Substanzen sind Teil der folgenden Versuchsanleitungen, die selbst von experimentell versierten Fachkräften nicht beliebig variiert werden sollten. Den Lernenden sollte man den so einfachen Zugang zu HCN beziehungsweise NaCN aus gängigen Schulchemikalien gar nicht explizit erläutern. Man geht bei den Demo-Versuchen vom generierten HCN aus und diskutiert die Folgereaktionen. Nicht nur deshalb, weil viele Menschen HCN gar nicht riechen können, sind die Experimente mit selbst hergestellter Blausäure nur im Abzug durchzuführen. Vor Öffnen des HCN-Gasentwicklers ist das enthaltene Gemisch wie vorgeschlagen zu detoxifizieren.

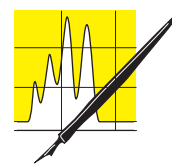
Nachweis von HCN im Zigarettenrauch mit Prüfröhrchen

Materialien: Zigaretten, Gasspürpumpe (accuro, accuro 2000 oder analoges Vorgängermodell 100 mL Hub), Dräger-Röhrchen Blausäure 2/a (Messbereich 2 – 30 ppm, 10 Stück dzt. bei VWR 45,50 Euro exkl. MWSt.), Schlauchstück passend zu Röhrchen und Zigarette, Porzellanschälchen als Aschenbecher.

Durchführung: Entsprechend den standardisierten Bedingungen bei einer Abrauchmaschine (10 Züge zu 35 mL, Zugdauer 2 Sekunden) verbindet man die glimmende Zigarette mit dem aktivierten Prüfröhrchen beziehungsweise mit der Pumpe (Saugrichtung beachten! Siehe Abbildungen 7 und 14). Man sorgt dafür, dass durch den Hub der Pumpe innerhalb von etwa 6 Sekunden genau 100 mL Hauptstrom durch das Röhrchen gesaugt werden. Entsprechend den Messbereichen am Röhrchen in Abhängigkeit von



Abbildung 15: Visueller Vergleich der gebildeten Farbe der Messlösung mit den Farbfeldern einer Farbkarte.



AUFSÄTZE

der Hubzahl wird die Position der roten Zone abgelesen. Wenn der Messbereich ausgeschöpft ist, wird rasch ein neues, an den Spitzen geöffnetes Röhrchen angeschlossen.

Auswertung: 2 HCN reagieren in der Reaktionszone mit HgCl_2 zu $2 \text{HCl} + \text{Hg}(\text{CN})_2$. HCl bildet mit Methylrot eine rote Farbzone (Abbildung 14). Nach dem Durchsatz der ersten 100 ml (Hubzahl 1, Messbereich 10 – 150 ppm, entsprechend etwa 3 Normzügen) kann häufig ein Wert von $2 \text{ ppm} \times 5 = 10 \text{ ppm}$ abgelesen werden. Nach den zweiten 100 mL (Hubzahl 2, Messbereich 5 – 75 ppm) findet man häufig etwa $7 \text{ ppm} \times 2,5 = \text{ca. } 18 \text{ ppm}$. Nach dem zweiten Hub muss das Röhrchen gegen ein neues getauscht werden. Bereits der 1. Hub (insgesamt 300 mL Hauptstromrauch) zeigt im Röhrchen $30 \text{ ppm} \times 5 = 150 \text{ ppm}$ HCN. Nach erneutem Wechsel des Röhrchens wird die Kalibrierung mit dem 1. Hub (in Summe 400 mL Hauptstrom) mehr als ausgeschöpft, das heißt man erhält etwa $40 \text{ ppm} \times 5 = \text{etwa } 200 \text{ ppm}$ HCN, in Summe also $10 + 18 + 150 + 200 \text{ ppm} = 380 \text{ ppm}$ HCN/ m^3 Hauptstromrauch. Umgerechnet auf das gesamte Zugvolumen von $35 \text{ mL} \times 10 = 350 \text{ mL}$ ergeben sich in dem Fall $0,133 \text{ mL HCN}/350 \text{ mL Hauptstrom}$. Unter Berücksichtigung der erhöhten Temperatur errechnet sich mit der Allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ und der Molmasse von $27 \text{ g}/\text{Mol}$ etwa $140 \mu\text{g HCN}/350 \text{ mL Hauptstrom}$. Zum Vergleich: Die in der Literatur angegebenen Werte liegen zwischen 200 und $500 \mu\text{g}$.

Abbildungen 16 und 16a: Frische Apfelkerne werden mit einem scharfkantigen Glasrohr unter Wasser möglichst fein zerdrückt, um das in den Zellen befindliche Substrat Amygdalin mit dem ebenfalls freigesetzten Enzym zur Spaltung des Substrats in Kontakt zu bringen.

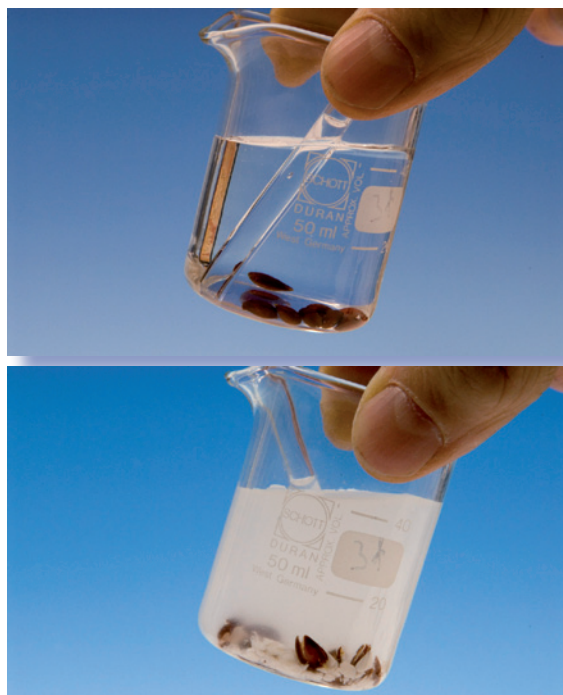


Abbildung 17: Manche Apfelkerne enthalten relativ viel Amygdalin beziehungsweise freisetzbare Blausäure.

Nasschemischer Nachweis von HCN in Zigarettenrauch

Materialien: Zigarette, Glasrohr (8mm, 20 cm Länge, gefüllt mit NaCl (s), Enden verschlossen mit Watte), Gummistück passend zu Glasrohr und Zigarette, Low-Cost-Waschflasche bestehend aus Reagenzglas 16/160, Weichgummistopfen Verneret mit 2 Kanülen (abgestumpft), 1 Kanülen-Verlängerung (PVC-Schlauch, das heißt eine Hälfte einer Zwillingssleitung, Cu-Litzen ausgezogen, Abbildungen 3 und 20); Silicon-Schlauchstücke, 100mL-Spritze, Cyanid-Test Aquaquant Nr. 114429 (Messbereich 0,03 – 0,7 mg CN-/L, für 200 Tests dzt. bei VWR 90,50 Euro exkl. MWSt.), 20 mL-Spritze gefüllt mit 15 mL dest. Wasser. Gefäß als Aschenbecher.

Durchführung: Das Reagenzglas wird mit genau 15 mL dest. Wasser beschickt und mit dem vorgesehenen Gummistopfen verschlossen. Der Lueransatz jener Kanüle, die mittels PVC-Isolierung verlängert wurde, wird mit dem mit Kochsalz gefüllten Glasrohr verbunden, der Siliconschlauch auf der zweiten Kanüle führt zur 100 mL-Spritze. Die Zigarette wird angezündet und mit dem Glasrohr verbunden (Abbildung 3). Mit Hilfe der 100 mL-Spritze wird die Zigarette „abgeraucht“ indem der Hauptstrom durch die Waschflasche gesaugt wird. Nach jeweils 100 mL muss die Spritze von der Apparatur gelöst, entleert und wieder angeschlossen werden.

Auswertung: Die Absorptionslösung (15 mL dest. Wasser) wird mit dem Aquaquant-Testkit untersucht: $2 \times 5 \text{ mL}$ Probenlösung in beide Küvetten, Reagenzien nach Vorschrift zudosieren. Die Cyanid-Ionen bilden mit einem Chlorierungsmittel Chlorcyan, das mit 1,3-Dimethylbarbitursäure in Gegenwart von Pyridin zu einem violetten Farbstoff reagiert. Die erhaltene farbige Lösung wird in der Durchsicht mit der Farbkarte verglichen (Abbildung 15). Durch die neutrale Absorptionslösung, die Messlösung sollte pH 4,5 bis 8 haben, liegt nur ein kleiner Teil des gebildeten HCN als Cyanid vor. Ein weiterer Teil wird im Kochsalz zurückgehalten. Deshalb sind die erhaltenen Werte meist so niedrig, dass sich eine Verdünnung der

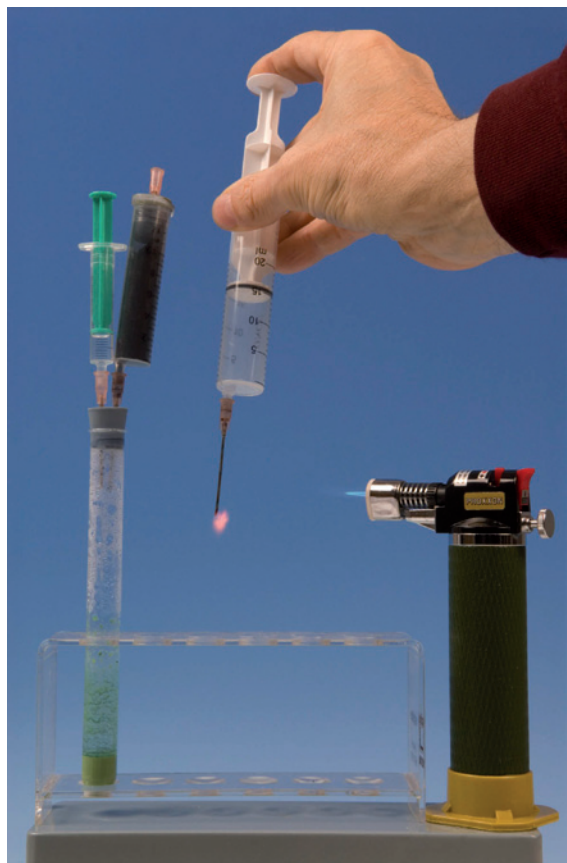
Messlösung erübrigt. Typisches Ergebnis: $0,7 \text{ mg CN}^-/\text{L} = 0,07 \text{ mg}/100 \text{ mL} = 0,01 \text{ mg}/15 \text{ mL} = \text{etwa } 10 \mu\text{g HCN pro Zigarette}$.

Nachweis von HCN in Apfelkernen

Materialien: Äpfel („Bio“-Äpfel, ältere Sorten, zum Beispiel „Kronprinz Rudolf“), 50 mL Becherglas, Glasrohr 8 mm (10 cm Länge, ein Ende mit scharfkantigem Schnitt, das andere Ende rund geschmolzen), Messer, dest. Wasser, Cyanid-Test Merckoquant Nr. 1.10044 (Teststäbchen 100 Tests, Messbereich 1 bis 30 mg CN⁻/L, dzt. bei VWR 47,20 Euro exkl. MWSt.), Waage (Messbereich 0,01g).

Durchführung: 6 bis 8 Apfelkerne werden im 50mL-Becherglas mit exakt 40 mL dest. Wasser überschichtet. Achtung! Nur frische, nicht ausgetrocknete Apfelkerne bleiben am Boden des Becherglases und lassen sich dort mit dem scharfkantigen Glasrohr zerdrücken. Je besser man das Innere der Kerne zerkleinert, desto näher liegen die Messwerte beim Literaturwert. Das Wasser trübt sich (Abbildung 16a). Die Emulsion enthält feinste Tröpfchen aus Apfelkernöl und gemäß Abbildung 6 gebildeten Benzaldehyd beziehungsweise HCN (Geruch!). Obwohl sich beim Zerkleinern der Proben trotz des relativ großen Lösungsmittelvolumens HCN verflüchtigt, sollte man für

Abbildung 18: Aus $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und verdünnter H_2SO_4 lassen sich bei entsprechender Sorgfalt mittels Mini-Gasentwickler präparative Mengen an flüchtiger HCN erzeugen.



das sorgfältige Zerkleinern des Kernmaterials und für die gleichzeitig eingeleitete enzymatische Spaltung des Amygdalin mindestens 15 Minuten Zeit einräumen. Erst dann werden genau 5 mL der Emulsion im Testbecher nach Vorschrift mit den Reagenzien auf Cyanid versetzt. In das Gemisch taucht man das Teststäbchen und vergleicht die gebildete Farbe auf der Reaktionszone innerhalb von 10 Sekunden mit den Farbfeldern auf der Farbskala der Dose.

Auswertung: 8 frische Kerne (Masse 0,38 g), sehr gut zerdrückt in 40 mL Wasser liefern einen Messwert von $3 \text{ mg CN}^-/\text{L}$. (entsprechend $0,12 \text{ mg CN}^-/40 \text{ mL}$). $0,12 \text{ mg}$ Cyanid in $0,38 \text{ g}$ Kernmaterial sind umgerechnet $315 \text{ mg Cyanid}/\text{kg Kerne}$ (Literaturwerte siehe Abschnitt „Blausäure, Apfelkerne und Marzipan“).

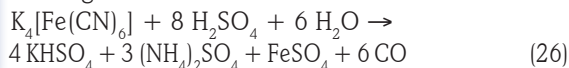
Herstellung von HCN

beziehungsweise Cyanid mit Schulchemikalien

Material: Low-Cost-Gasentwickler nach Obendrauf bestehend aus Reagenzglas Fiolax 16/160, Weichgummi-Stopfen Verneret 18D mit 2 Kanülen, 2 mL Spritze (Stempel schwergängig gemacht), 20 mL Spritzen (ONCE, Stempel mit Büchi-Siliconöl leichtgängig gemacht): Bauanleitung und Handhabung siehe [67, 68, 69], 10 mL-Spritze gefüllt mit Aktivkohle gekörnt; abgestumpfte Kanülen, Mikrobrenner, Waage, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, Schwefelsäure

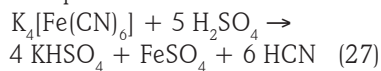
Durchführung: Aus Sicherheitsgründen im Abzug! Das Reagenzglas wird mit 1 g Kaliumhexacyanoferrat-II beschickt und mit dem präparierten Stopfen verschlossen. Die 2mL-Spritze wird mit 20%iger Schwefelsäure gefüllt, außen abgespült und auf eine Kanüle aufgesetzt. Am Luer-Ansatz der zweiten Kanüle wird die 20mL-Spritze positioniert. Eine mit Aktivkohle gefüllte 10 mL-Spritze wird bereitgehalten. Nach dem Zudosieren von 2 mL verdünnter Schwefelsäure zum Kaliumhexacyanoferrat wird das Gemisch mit dem Mikrobrenner vorsichtig erhitzt, bis gemäß Gleichung (1) und (2) die Gasentwicklung eintritt. Achtung! Um einem Überdruck im Gasentwickler sicher vorzubeugen, sorgt man durch Ziehen am Spritzenstempel der 20mL-Spritze eher für einen Unterdruck. Sobald die Spritze mit Gas gefüllt ist, wird sie möglichst rasch gegen eine zweite getauscht. Der Inhalt der ersten Spritze (HCN und CO gemischt mit Luft) wird in ein Aktivkohle-Röhrchen entsorgt. Nach dem erneuten Füllen der 20mL-Spritze wird der Gasentwickler mittels Aktivkohleröhrchen gasdicht und drucklos gehalten (Abbildung 18). Das gesammelte Gas in der 20mL-Spritze lässt sich an der Spitze einer angesetzten Kanüle entzünden. HCN ist brennbar.

Auswertung: Während konzentrierte Schwefelsäure mit Kaliumhexacyanoferrat-II („Gelbes Blutlaugensalz“) nach [66] gemäß Gleichung (26) beim Erhitzen vorwiegend Kohlenstoffmonoxid liefert:



AUFSÄTZE

bildet sich mit verdünnter Schwefelsäure bei entsprechender Reaktionsführung gemäß Gleichung (27) fast quantitativ HCN:



Aus 1 mMol Hexacyanoferrat (0,422 g) können somit theoretisch und unter optimalen Bedingungen 6 mMol HCN (bei $>25^\circ\text{C}$: $6 \times 24 \text{ mL}$!) generiert werden. Beim Einleiten von 6 mMol HCN in wässrige KOH oder NaOH entstehen 6 mMol (390,7 mg) KCN oder 6 mMol (294 mg) NaCN! Vorsicht! Abzug trotz der geschlossenen Apparatur! Durch dosiertes Erhitzen des Reaktionsgemisches mittels Mikrobrenner und durch Kühlen lässt sich die Reaktion im Gasentwickler jedoch gut steuern. Auch wenn unter den vorgeschlagenen Bedingungen neben HCN auch noch CO gebildet wird, reicht die generierbare Menge an HCN zur Herstellung von NaCN für den Cyanid-Laugerei-Modellversuch völlig aus.

Anmerkung: Der Anteil an CO im generierten Gemisch lässt sich abschätzen, wenn man auf den Gasentwickler eine 10mL-Spritze mit Aktivkohle gefüllt aufsetzt und diese wiederum mit einer 20mL-Spritze versieht: Während HCN von Aktivkohle vollständig adsorbiert wird, kann CO von Aktivkohle nicht zurückgehalten werden und sammelt sich in der 20 mL-Spritze.

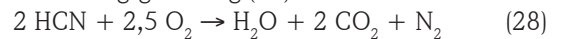
Entsorgung: Wenn der HCN-Gasentwickler nicht mehr benötigt wird, ist der Inhalt vor dem Öffnen der Apparatur zu detoxifizieren. Zu diesem Zweck dosiert

man bei aufgesetztem Aktivkohle-Röhrchen durch die zweite Kanüle in Umkehrung der Gleichung (5) einige mL Natronlauge (10%ig) und danach entsprechend der Gleichung (14) einige mL H_2O_2 (30%) und schüttelt. Das gebildete Cyanat beziehungsweise das Eisenhydroxid kann mit viel Wasser über die Kanalisation entsorgt werden.

Explosion von HCN mit Sauerstoff in der Low-Cost-Kanone

Material: Low-Cost-Gasentwickler zur Herstellung von HCN, Low-Cost-Gasentwickler zur Herstellung von Sauerstoff (Zersetzung von 30%igem H_2O_2 an Braunstein-Katalysator-Tabletten), Low-Cost-Kanone nach Obendrauf (20mL-Spritze mit Piezozünder, Bauanleitung siehe [67,68]).

Durchführung: Entsprechend der theoretischen Verbrennungsgleichung (28):



beschickt man die Low-Cost-Kanone mit 8 mL HCN aus dem HCN-Gasentwickler und addiert 10 mL Sauerstoff aus dem Sauerstoff-Gasentwickler (Bedienungsanleitung siehe [67, 68, 69]).

Auswertung: Beim Betätigen des Funkengebers (Piezozünder) kann demonstriert werden, dass HCN explosive Gemische bilden kann, die bei Begasungen von Gebäuden eine große Gefahr darstellen. (UE: 5,5 Vol%) Der Spritzenstempel der Low-Cost-Kanone wird mit lautem Knall weggeschleudert. Vorsicht! Für freie Flugbahn sorgen!



Abbildung 19:
Gefährliche
Explosionen bei
HCN-Begasungen
von Gebäuden
gegen Anobien
lassen sich mit
der Low-Cost-
Kanone model-
lieren.

Abbildungen 20 und 20a: Cyanid-Laugerei im Reagenzglas: HCN eingeleitet in NaOH bildet NaCN; Cyanid löst Blattgold im oxidativen Milieu (nach Zusatz von H_2O_2).



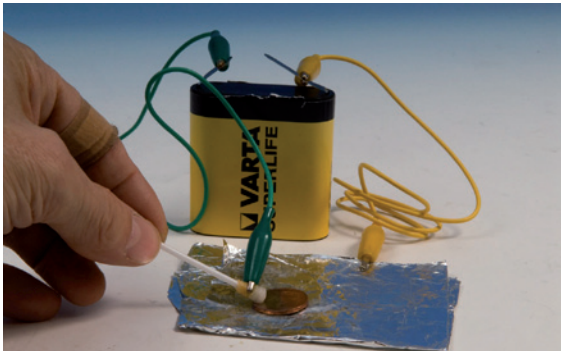


Abbildung 21: Low-Cost-Vergolden einer 5-Cent-Münze mit einem selbst hergestelltem Dicyanoaurat-Elektrolyt. Durch die improvisierte „Tampon“-Methode reichen nur ganz wenige Tropfen Elektrolyt.

Modellversuch zur Cyanid-Laugerei mit Blattgold

Material: Low-Cost-Gasentwickler für HCN, Low-Cost-Waschflasche (Abbildung 20), 10mL-Spritzen gefüllt mit Aktivkohle, dest. Wasser, NaOH (10%ig), H_2O_2 (10%ig), 2mL-Spritzen, 20mL-Spritzen, Blattgold (8×8 cm, in eBay pro Blatt dzt. etwa 1 Euro inkl. Versand).

Durchführung: Die Low-Cost-Waschflasche (Reagenzglas) wird mit Blattgold (4×8 cm) beschickt. Die Manipulation aus dem Briefchen erfolgt am besten mittels Pinsel oder Wattestäbchen. Zum Blattgold gibt man 2 cm hoch dest. Wasser und einige Tropfen NaOH (10%ig). Das Reagenzglas wird mit dem Stopfen verschlossen, die Kanülenverlängerung muss dabei ganz in die Flüssigkeit eintauchen (Abbildung 20). Eine Kanüle der Waschflasche wird mit einem Aktivkohle-Röhrchen gesichert. Nun dosiert man durch die verlängerte zweite Kanüle zwei mal 20 mL HCN (2 mMol, generiert mittels Low-Cost-Gasentwickler) in die alkalische Lösung (Abbildung 20). Das Gemisch wird geschüttelt; nun setzt man ebenfalls durch die Kanülenverlängerung mittels 2mL-Spritze solange ganz langsam (quasi tropfenweise) H_2O_2 (10%ig) zu, bis das Gold unter ständigem Schütteln gelöst ist.

Abbildung 22: Zur Hälfte vergoldete 5-Cent-Münze. Die verkupferte Oberfläche bildet eine ideale Basis für die elektrolytische Vergoldung innerhalb einer Minute.



Auswertung: H_2O_2 bildet im alkalischen Milieu aktiven Sauerstoff. Augenblicklich löst sich das Blattgold beim Schütteln gemäß Gleichung (12). Ein Überschuss an Wasserstoffperoxid ist zu vermeiden, damit das Cyanid nicht gemäß Gleichung (14) zerstört wird, bevor sich das lösliche Dicyanoaurat bilden kann.

Modellversuch zur galvanischen Vergoldung mit selbst erzeugtem Dicyanoaurat

Material: 5-Cent-Münze, 4,5 Volt-Batterie, Mini-Experimentierkabel mit Krokoklemmen, Alu-Folie, Wattestäbchen, Dicyanoaurat-Lösung aus Versuch „Cyanid-Laugerei mit Blattgold“.

Durchführung: Die Waschflasche mit dem gelösten Blattgold kann ohne Probleme geöffnet werden. Das zuvor eingeleitete, flüchtige HCN hat in der alkalischen Lösung zu $NaCN$ (aq) reagiert. Dieses wiederum wurde mit dem Gold zumindest teilweise zu Dicyanoaurat umgesetzt. Man tränkt ein Wattestäbchen mit der Dicyanoaurat-Lösung (Vorsicht! Hautkontakt vermeiden!). Das elektrolythaltige Ende des Wattestäbchens wird mittels flexiblem (dünnen) Experimentierkabel mit dem positiven Pol einer Flachbatterie verbunden. Den negativen Pol der Batterie schließt man an ein Stück Aluminiumfolie. Ein sauberes 5-Cent-Stück wird auf diese Folie gelegt und ist somit ebenfalls negativ geschaltet. Nun reibt man mit der Spitze des feuchten Wattestäbchens fest über die verkupferte Oberfläche der Münze, bis eine Goldschicht sichtbar wird. (Abbildung 21). Um die Hälfte einer 5 Cent-Münze zu vergolden, dauert es in der Regel weniger als 1 Minute (Abbildung 22).

Auswertung: Entsprechend der starken Komplextendenz gemäß Gleichung (15) befindet sich nur ganz wenig Au^+ (aq) im Elektrolyt. Bei ausreichender Cyanidionen-Konzentration kann sich somit kein kolloidales, freies Gold abscheiden. Das Au^+ (aq) wird vielmehr elektrolytisch gemäß Gleichung (16) auf der negativ geschalteten Münze zu elementarem Gold reduziert. Die Verkupferung der 5-Cent-Münzen bildet dabei eine perfekte „Grundierung“.

Entsorgung: Der überschüssige Dicyanoaurat-Komplex (im Reagenzglas und auf dem Wattestäbchen) lässt sich durch H_2O_2 (30%ig) zerstören. Es bildet sich wiederum Cyanat.

Fachdidaktische Dimensionen

Die jährliche Weltproduktion an HCN beträgt nach [65] mittlerweile etwa 1,8 Millionen Tonnen. Die vielseitige Verwendung des Giftes in all seinen positiven und negativen Aspekten konnte in den einzelnen Abschnitten nur in wesentlichen Bereichen diskutiert werden. Eine Substanz, die in der chemischen Produktion eine so große Bedeutung hat und bei den Lernenden zumindest mit dem Namen „Blausäure“ auch bekannt ist, sollte in einem modernen Chemieunterricht nicht a priori ausgespart bleiben. Die



AUFSÄTZE

einfache Möglichkeit der Erzeugung und sicheren Handhabung von Blausäure mit Hilfe von einfachen Schulchemikalien in Minigasentwicklern und die Bildung von KCN und NaCN in Kleinstmengen lässt auch experimentelle Dimensionen offen, die im Abschnitt „Experimentelles“ ebenfalls nur exemplarisch vorgestellt werden konnten. Eine Fülle von weiteren Experimenten ist denkbar und machbar. Die Begriffe „natürliches“ und „künstlich“ hergestelltes Gift, die Dosisabhängigkeit der Giftwirkung, der sachgemäße Umgang mit toxischen Substanzen usw. können auch unter Verzicht auf die für österreichische Lehrkräfte eigens geschaffene „Giftbezugsbestätigung O“ diskutiert werden. Den Lernenden sollte man dabei die konkrete Anleitung zur Herstellung von Cyanwasserstoff mit frei zugänglichen Chemikalien im Normalfall gar nicht zur Verfügung stellen – obwohl im Internet diffuse Rezepte dazu leicht zu finden sind. **CLB**

Literatur

- [1] H.-D. Barke, Chemedidaktik Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. Springer-Verlag GmbH, 2006
- [2] <http://www.dchemlit.de/index1.html> (Stand: 02. 11. 2008)
- [3] H.H. Pickel, B. Lutz, Bitterer Kern in süßer Schale - Warum keimen Steinobstsamen im Boden nicht sofort aus? PdN-Ch. 42 (1993) S. 30–36
- [4] M. Heidenreich, R. Wiczorek, K. Sommer, Emulsin und Blausäure – Isolierung von Emulsin und Bestimmung der Enzymaktivität. Unterricht Chemie 17 (2006) Heft Nr. 92, S. 36-37
- [5] U. Schwarzmaier, Pflanzliche Inhaltsstoffe – Beispiel: Blausäureglycoside, insbesondere Amygdalin. MNU 29 (1975), Heft 2
- [6] H.-G. Bachmann, G. Bachmann, Oberflächenvergoldung: Alte und neue Techniken. ChiuZ 23 (1989), Nr. 2, S. 46-49
- [7] P. Haupt, Galvanisches Vergolden. PdN-Ch 40 (1991), Heft 5, S. 36-37
- [8] H. Renner, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung der Edelmetalle. PdN-Ch 40 (1991), Heft 5, S. 2-9
- [9] M. Binnewies, Gold. PdN-Ch 40 (1991), Heft 5, S. 18-20
- [10] K. Koch, Galvanisches Vergolden – Ohne Einsatz von freiem Cyanid. PdN-ChiS 55 (2006), Heft 5, S. 13-17
- [11] V. Obendrauf, Magisches Gold, „Oberflächliche“ Versuche mit dem Gelben Metall. Chem.Sch.(Salzbg.) 13 (1998), Heft 2, S. 9-13
- [12] V. Obendrauf, Experimente mit Blattgold. PdN-ChiS 55 (2006), Heft 5, S. 31-32
- [13] <http://jchemed.chem.wisc.edu/> (Stand: 02. 11. 2008) Sparkling Cyanide – Blausäure Abb. 21: Low-Cost-Vergolden einer 5-Cent-Münze mit selbst einem hergestelltem Dicyanoaurat-Elektrolyt. Durch die improvisierte „Tampon“-Methode reichen nur ganz wenige Tropfen Elektrolyt. Abb. 22: Zur Hälfte vergoldete 5-Cent-Münze. Die verkupferte Oberfläche bildet eine ideale Basis für die elektrolytische Vergoldung innerhalb einer Minute.
- [14] J.A. Young, Sodium Cyanide. J.Chem.Educ. 80 (2003), p. 997
- [15] J.A. Young, Potassium Cyanide. J.Chem. Educ. 80 (2003), p. 998
- [16] C. Houk, Ch. Hart, Hazards in a photography lab: A cyanide incident case study. J.Chem. Educ. 64 (1987), A234
- [17] D. A. Labianca, On the nature of cyanide poisoning. J.Chem. Educ. 56 (1979), p. 788
- [18] S. Sanyal, Separating copper from cadmium without cyanide. J.Chem.Educ. 36 (1959), p. 387
- [19] R.J. Adams, W.J. Blaedel, Electrodeposition of silver and copper without the use of cyanide. J.Chem.Educ. 36 (1959), p. 286
- [20] W. Hasenpusch, A. Rubo, Cyanide – Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. CLB 59 (2008) S. 288-293
- [21] V. Obendrauf, Kampf den kleinen Nagekäfern – Begasungen von Kunstobjekten und Gebäuden. PdN-ChiS 54 (2005), Heft 5, S. 18-21
- [22] F. Bukatsch, W. Glöckner (Hrsg.), Experimentelle Schulchemie, Werk in 9 Bänden. Aulis-Verlag Köln (1977), Bd. 3. S. 136
- [23] H.J. Becker, H. Hillebrandt, Die Kupfergruppe. In: W. Glöckner (Hrsg.), Handbuch der Experimentellen Chemie – Sekundarbereich II. Bd. 5, Chemie der Gebrauchsmetalle, Aulis-Verlag Köln 2003, S. 232-236
- [24] P. Haupt, Das Galvanisieren. In: W. Jansen (Hrsg.) Handbuch der Experimentellen Chemie – Sekundarbereich II. Bd. 6, Elektrochemie, Aulis-Verlag Köln 1994, S. 324
- [25] Bezugsquelle: Handgalvanisier-Set, Conrad Katalog Art. Nr. 530506 – 62 (siehe: [27])
- [26] http://www2.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/525000-549999/530506-si-01-de-Hand_Galvanisier_Set.pdf (Stand: 02. 11. 2008)
- [27] <http://www1.at.conrad.com> (Stand: 02. 11. 2008)
- [28] T. Angermeier, P. Pfeifer, G. Wagner, Auf den Spuren des blauen Dunstes. NiU-Chemie 11 (2000), Nr. 60, S. 16-21
- [29] R. Becker, „Einiges über den blauen Dunst“ – Bericht von einem Seminar am Schulschluss 1987. Chem.Sch.(Salzbg.) 4 (1989), Heft 3, S. 29-31
- [30] V. Obendrauf, Smog in der Wohnung (Kapitel Schadstoffe). In: R.Becker, V. Obendrauf, H. Fürnstahl, M. Wolfbauer, Chemie heute 4. Salzburger Jugendverlag, Salzburg, 1. Aufl. 1990, S. 121.
- [31] V. Obendrauf, Smog in der Wohnung (Kapitel Rohstoffquellen Wasser und Luft). In: R. Becker, V. Obendrauf, Chemie heute 4, Veritas-Verlag Linz, 2. Aufl. 2005, S. 65
- [32] [http://arge.stvg.at/arge.nsf/073757dce34766ffc12569960053dced/80d09250b20e3777c1256cfb004f5544/\\$FILE/Richtlinien_f%C3%BCrBezugundUmgangmitGiftenIG_i1-52-2002.pdf](http://arge.stvg.at/arge.nsf/073757dce34766ffc12569960053dced/80d09250b20e3777c1256cfb004f5544/$FILE/Richtlinien_f%C3%BCrBezugundUmgangmitGiftenIG_i1-52-2002.pdf) (Stand: 12. 12. 2008)
- [33] P.W. Atkins, J.A. Beran, Chemie einfach alles. VCH-Wiley Weinheim New York 1996, S. 589-590
- [34] BGIA-Stoffdatenbank Gestis – siehe: <http://www.dguv.de/bgia/de/gestis/stoffdb/index.jsp> (Stand: 12. 11. 2008)
- [35] <http://chemdat.merck.de/documents/sds/emd/deu/de/1049/104967.pdf> (Stand: 12. 11. 2008)
- [36] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumcyanid> (Stand: 12. 11. 2008)
- [37] Thieme Roempp Lexikon online, siehe: <http://www.roempp.com> (Stand: 13. 11. 2008)
- [38] <http://de.wikipedia.org/wiki/Blaus%C3%A4ure> (Stand: 15. 11. 2008)

- [39] W. Wirth, C. Gloxhuber, Toxikologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1985
- [40] <http://cgi.ebay.de/ws/eBayISAPI.dll?ViewItem&rd=1&item=220314443604&ssPageName=STRK:MEWA:IT&ih=012> (Stand: 01. 12. 2008)
- [41] <http://www.giftpflanzen.com/prunoidae.html> (Stand: 01. 12. 2008)
- [42] H. Zöllner, Giebelmann, Cyanogene Glykoside in Lebensmitteln – Kulturhistorische Betrachtung. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 103. Jg. (2007), Heft 2, S 71-77
- [43] http://www.bfr.bund.de/cm/208/verzehr_von_bitteren_aprikosenkernen_ist_gesundheitlich_bedenklich.pdf (Stand: 01. 12. 2008)
- [44] Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie, siehe: http://www.lci-koeln.de/21_2.htm
- [45] H.-D. Belitz, W. Grosch, P.Schieberle, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. Aufl. Springer, Berlin 2001, S. 748
- [46] M. Daunerer, Klinische Toxikologie, 30. Erg.-Lfg. 10/87; <http://www.toxcenter.de/stoff-infos/b/blausaeure.pdf>
- [47] http://www.tuev-sued.de/uploads/images/1137565535839861881394/tuev_zusatzstoffe3.pdf (Stand: 12. 12. 2008)
- [48] EFSA Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit, Gutachten, aktualisiert August 2008, siehe: http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753824_1178655060600.htm (Stand: 03. 12. 2008)
- [49] <http://www.untersuchungsamt-bw.de/karlsruhe/org/abt4/steinobstbraende.pdf>
- [50] M. R. Haque, J. H. Bradbury, Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods, Food Chemistry 77 (2002), S. 107-114
- [51] Duke JA. Handbook of Medicinal Herbs . Boca Raton, FL: CRC Press; 1985
- [52] <http://www.spiegel.de/wissenschaft/weltall/0,1518,391718,00.html> (Stand: 06. 12. 2008)
- [53] K.G. Darrall, J.A. Figgins, R.D. Brown, G.F. Phillips, Determination of benzene and associated volatile compounds in mainstream cigarette smoke, Analyst, May 1998, Vol. 123, p. 1095–1101
- [54] Bundesgesetz über das Herstellen und das Inverkehrbringen von Tabakerzeugnissen sowie die Werbung für Tabakerzeugnissen und den Nichtrauchererschutz (Tabakgesetz) BGBl. Nr. 431/1995 i.d.G.F. BGBl. II Nr. 47/2006 (siehe z.B.: <http://alpha2000.at/nichtraucher/gesetzestexte/tabakgesetzkonsolidiert-%20idgf.doc>) Stand: 02. 12. 2008
- [55] W. Ternes, A. Täufel, L. Tunger, M. Zobel, Lebensmittel-Lexikon, B. Behr's Verlag, Hamburg 2005
- [56] <http://www.lungenaerzte-im-netz.de/lin/show.php3?id=19&nodeid=>
- [57] C. Reichmuth, A. Unger, W. Unger, Schadinsekten in Kunst- und Kulturgut – Bekämpfungsmaßnahmen mit Stickstoff oder Kohlendioxid, DpS – Der praktische Schädlingsbekämpfer Nr. 3, Beckmann-Verlag, Lehrte 1994, S 81-87
- [58] H. Becker, Der Einsatz von Begasungsverfahren, Der praktische Schädlingsbekämpfer Nr. 5, Beckmann-Verlag, Lehrte 1988, S. 114-118 [59] <http://www.zyklon-b.info>
- [60] T. Chaize, Analysis Strategy Resources, World Gold Production 2008, siehe: <http://www.dani2989.com/pdf/world-gold08gb.pdf> (Stand: 12. 12. 2008)
- [61] <http://www.anglogoldashanti.com/NR/rdonlyres/8E6B8C1D-05C4-43E0-B63E-8CD8ACD12391/0/vaal.pdf> (Stand: 12. 12. 2008) (AngloGold Ashanti: Country report, Vaal River Operations 2007)
- [62] E. Gock, V. Vogt, Gold, PdN-ChiS 55 (2006), Nr. 5, S. 2-5
- [63] F.H. Reid, W. Goldie (Hrsg.), Gold Plating Technology, Amer Electroplaters Soc; 3 Reprint edition (June 1987)
- [64] http://www.gfms.co.uk/Press%20Releases/ GS07_Jewellery.pdf (Stand: 12. 12. 2008)
- [65] G. R. Maxwell, Synthetic Nitrogen Products, A Practical Guide to the Products and Processes, Springer US 2005
- [66] R. Haliburton Adie, K. C. Browning, The Interaction of Sulphuric Acid and Potassium Ferrocyanide, J. Chem. Soc. Trans 77 (1900), S. 150-160
- [67] V. Obendrauf, Die Low-Cost-Lachgas-Kanone, PdN-Ch 48 (1999), Nr. 3, S. 35-42
- [68] V. Obendrauf, Gasexplosionen in der Low- Cost-Kanone. In: Nick, Parchmann, Demuth (Hrsg.), Chemisches Feuerwerk, Aulis-Verlag Deubner &CO KG, Köln 2001, S. 37-47
- [69] V. Obendrauf, Mit H₂O₂ zur „Elephant's Toothpaste“, Chem.Sch.(Salzbg). 22 (2007), Nr. 4, S. 6-16

Blausäure als Waffe von Pilzen

Eine Pflanze kann sich gegen Fraßfeinde verteidigen, indem sie permanent einen Abwehrstoff produziert – oder indem sie ihn erst dann bildet, wenn Gefahr droht. Der Vorteil dieser letzten Strategie: Die Pflanze muss sich nicht ständig gegen ihren eigenen Giftstoff schützen. Der Nachteil: Es dauert einige Stunden, bis die Pflanze von dem Schutz profitiert; in dieser Zeit hat ihr letztes Stündchen möglicherweise bereits geschlagen. Der Kompromiss zwischen beiden Extremen ist ein verwundungsaktivierter Mechanismus: Die Pflanze produziert ständig harmlose Vorstufen eines Giftstoffs, beispielsweise Blausäureglykoside. Wird die Pflanze mechanisch verletzt, setzt sie Enzyme frei; diese spalten die Vorstufe, und nahezu sofort entsteht Blausäure. So setzt die Orangefarbene Mehlscheibe (Foto: auf einer Weißtanne, von: Pilzverein Augsburg Königsbrunn e.V.), ein teils nur stecknadelkopfgroßer Rindenpilz, Blausäure frei, wenn ihr Fruchtkörper verletzt ist. Der intakte Fruchtkörper enthält dagegen nur einen ungefährlichen Blausäureether. Der Weißmilchende Helmling wiederum sondert bei Verletzung einen weißen Milchsaft mit einem Fungizid ab, das Pilzkonkurrenten tötet (aus der Juli-/August-Ausgabe der „Nachrichten aus der Chemie“).



Das Riesengras der Regenwälder

Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

Bambus wächst in den Regenwäldern mit bis zu 120 cm pro Tag so schnell wie kaum eine andere Pflanze. Die durch Fasern verstärkten harten Halme lassen sich in unterschiedlichen Einsatzgebieten mit erstaunlichen Vorteilen gegenüber anderen Hölzern verwenden. In einheimischen Gegenden jedenfalls gewinnen Besucher den Eindruck, als gäbe es nichts, was nicht auch aus Bambus herzustellen wäre. Selbst als Mahlzeit lassen sich die jungen Bambussprossen verwenden. Allerdings ist hierbei Vorsicht geboten. Die Anwendungen des Bambus haben sich gerade in den letzten Jahren auch auf den Einsatz für Parkett-Fußböden erweitert.

Bambus: eine außergewöhnliche artenreiche Pflanze

Die Unterfamilie der Bambusgewächse (Bambusoideae) zählt zur Familie der Süßgräser (Poaceae). Selbst über 500 Bambus-Familien (Bambusae) überziehen den äquatorialen Gürtel der Erde mit teilweise hunderten von Unterarten, davon alleine 2500 im tropischen Südamerika und Dutzende von Riesenbambusarten, die Alexander von Humboldt (1769-1859) und sein Begleiter Aimé Bonpland auf seiner lange vorbereiteten und ersehnten Forschungsreise 1799 bis 1804 nach Mittelamerika „Guada angustifolia“ benannte.

Von Alexander von Humboldt überliefert die Chronik auch den Eindruck über den Riesenbambus, den er in seinem Tagebuch festhielt: „Nichts kann zierlicher sein als diese grasartige Baumart.“

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: Bambuswald.

Form und Stellung der Blätter geben ihr ein Ansehen von Leichtigkeit, das mit dem hohen Wuchs angenehm kontrastiert.“

Bambusgewächse sind schilfartig wachsende Pflanzen mit meterlangen, gekammerten, verholzenden, hohlen Halmen mit spärlichen Blätterkronen, schilfartigen Blättern (Abbildung 1) und in größeren Zeitabständen mehrerer Jahre auch riesige Blütenrispen. Sie bilden im Boden weitläufige Rhizome, aus denen immer wieder Triebe empor-schießen. Einige Bambusarten erreichen eine Höhe von über 30 Meter und einen Durchmesser über 20 cm. Bei der hochwüchsigen Bambusart *Dendrocalamus brandisii* werden sogar Höhen von 38 m und Durchmesser von 25,5 cm, entsprechend 80 cm Halmumfang, gemessen.

Einige Bambusarten sind als äußerst schnellwüchsige Pflanzen bekannt. Sie können bis zu 120 cm am Tag emporwachsen. Auch die *Bambusa tulda*,

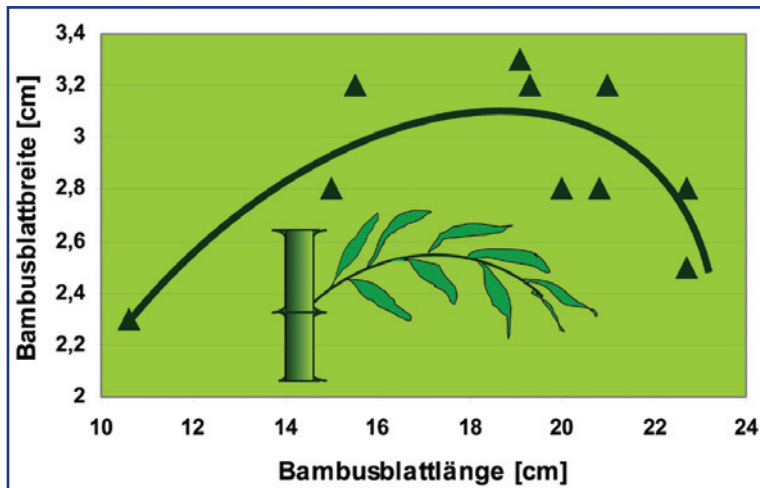


Abbildung 2: Bambusblatt-Abmessungen an einem Ast vom Stamm zur Spitze (Grüner Bambus).

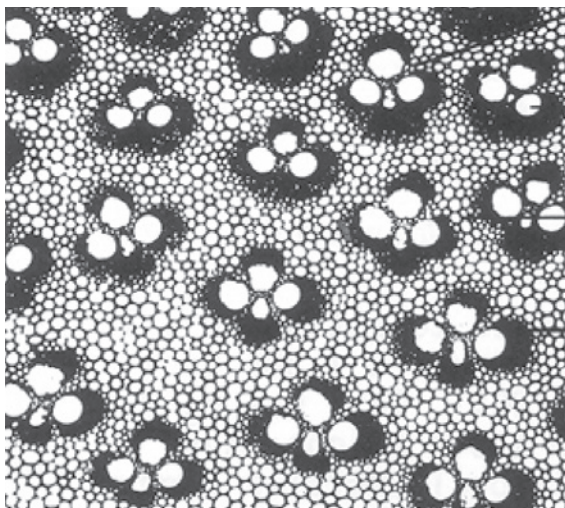
eine in Hinterindien vorkommende Art, erreicht innerhalb eines Monats eine Höhe von 22 m.

Die Wuchsform der Bambusarten bestimmt weitgehend das Wurzelrhizom-Geflecht im Boden. Bei den Bambus-Rhizomen unterscheidet man neben einer Zwischenstufe (Amphipodiale Rhizome) zwei grundlegende Arten:

- ein langes, schlankes, horizontal in den oberen 30 cm wachsendes Wurzelwerk (Leptomorphes Rhizom), das sich mehrere Meter pro Jahr ausbreiten kann und
- ein dickes, kurzes Rhizom, das in kurzen Abständen neue Triebe bildet (Pachymorphe Rhizome).

Beheimatet sind Bambuspflanzen auf vier Kontinenten mit Ausnahme Europas. Ihre Varianten erstrecken sich auf über tausend Arten. Manche dieser Arten, wie beispielsweise *Chusquea aristata*, gedeihen sogar als undurchdringliche Dickichte in den östlichen Anden auf 4700 m Höhe [1].

Abbildung 3: Holzstruktur des grünen Bambus (Schnitt).



Die meisten Bambusarten sterben nach der Blüte und der Fruchtbildung ab. Sie blühen je nach Art alle 12 bis 120 Jahre gleichzeitig. Daher sind von dem Absterben ganze Regionen betroffen. Dem synchronen Absterben kann man durch kräftiges Zurückschneiden, gute Abdeckung mit Erde und Wässern entgegenwirken. Im Jahr, das der Blüte folgt, erscheinen nach dieser Vorbehandlung die ersten Sprossen aus dem alten Rhizom. Der große zeitliche Abstand der Bambus-Blüten zählt noch zu den ungelösten Rätseln unserer Zeit.

Die Blätter des Bambus, wachsen lanzettförmig an Stielen aus den Halmknoten heraus. Ihre Abmessungen erreichen eine Breite von 3,5 cm und eine Länge von 25 cm, sind jedoch an einem Stiel unterschiedlich lang.

Zwischen Blattlänge und -breite besteht eine grobe parabolische Beziehung, wie in Abbildung 2 graphisch dargestellt wird.

Bambus: ein außergewöhnliches Holz

Die dichten Zellen der Bambushalme enthalten eine große Menge an Lignin, was sie entsprechend hart werden lässt. Lignin ist ein aromatenhaltiger, druckfester Stoff, der allgemein in allen Hölzern und verholzten Pflanzen als hochmolekulare Abart des substituierten, kondensierten Phenylhydroxypropane, $\text{CH}_3\text{O-Phenol-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{(OH)}$. Lignin hat eine relativ hohe Dichte, die beispielsweise

Abbildung 4: Grüner Bambus in Basis-, Mittel- und Spitzenabschnitt.





Abbildung 5: Grüner Bambus mit seinen Schnittstellen an der Basis.

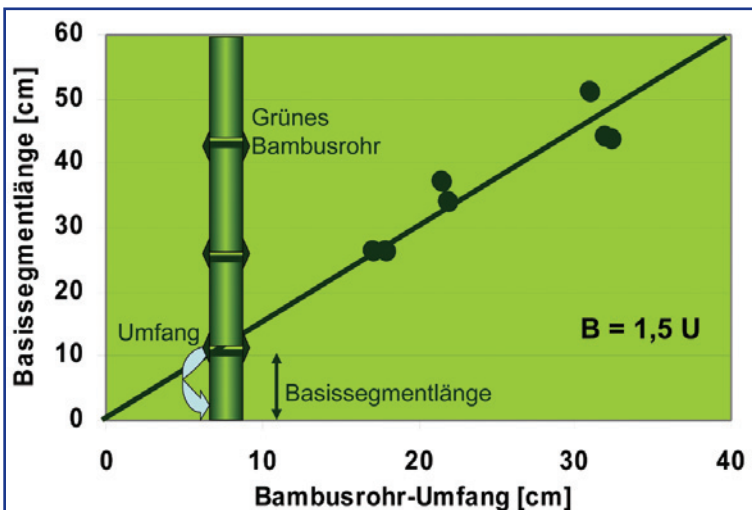
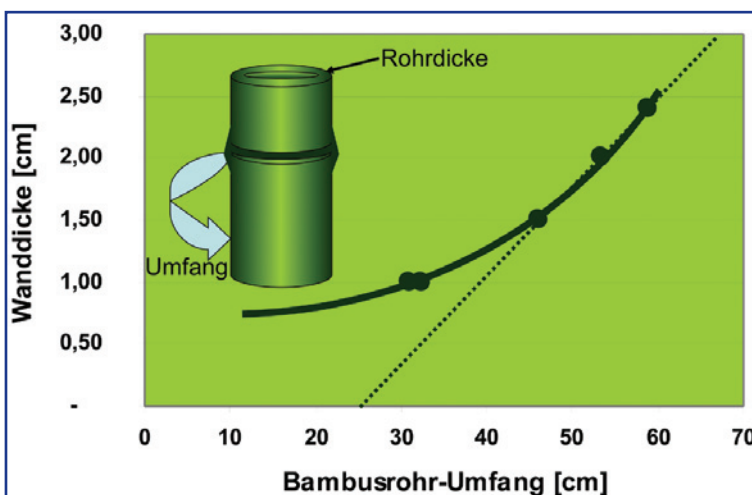


Abbildung 6: Basissegmentlänge in Abhängigkeit vom Umfang.

Abbildung 7: Wanddicke der grünen Bambusrohre in Abhängigkeit vom Umfang.



beim Fichtenholz mit einem Molekulargewicht von 10 000 zwischen 1,3 und 1,4 g/cm³ liegt.

Zellulose, der wesentliche Bestandteil der Gehölze mit Molekulargewichten von 50 000 bis 500 000 (500 – 5000 Glucose-Einheiten), verfügt gar über eine Dichte von 1,5 g/cm³. Es sind im wesentlichen die Poren, die den Wert der Trockenholz-Dichten ausmacht. Beim Bambus liegt er mit 0,75 bis 0,85 g/cm³ relativ hoch. Die Luftporen des Bambusholzes nehmen einen vergleichsweise kleinen Raum ein, wie der Schnitt durch ein Bambusrohr in der Vergrößerung zeigt (Abbildung 3).

Bambusrohre haben eine bemerkenswerte Stabilität. An Bambusrohren, die einen Durchmesser von 9 bis 13 cm und eine Länge von 17 bis 23 m hatten, wurden an der Universität Palmira folgende Daten als Durchschnittswerte ermittelt [2]:

- Elastizitätsmodul (65 Proben): 215 000 kg/cm²
- Längsdruck (76 Proben): 393 kg/cm²
- Zugbelastung (163 Proben): 1919 kg/cm²
- Spaltbarkeit (27 Proben): 93 kg/cm².

Bei der Zugfestigkeit wurden separate Messungen der dunkleren äußeren Zone mit dicht gedrängten Fasern von etwa 30 % sowie der inneren, porigen und helleren Zone von 70 % unternommen. Die Werte von 2052 und 706 kg/cm² unterscheiden sich deutlich.

Der Bambusrohr-Handel verfügt über umfangreiche Lager, in denen die Rohre in drei gleiche Teile von ca. 6 bis 8 m geteilt, angeboten werden (Abbildung 4). Die Basis-Rohre des Bambus verfügen über den größten Rohrdurchmesser d bzw. Umfang U ($U = 3,14 \times d$). Wie sich durch Messungen an diesen Basisrohren (Abbildung 5) erkennen lässt, bildet die Relation zwischen Basissegmentlänge zwischen zwei Knoten B und der Bambusrohr-Umfang U eine Gerade der Gleichung $B = 1,5 U$ (Abbildung 6). Mit dem Durchmesser lässt sich die Gleichung zu $B = 4,71 \times d$ umformulieren.

Die Wandstärke der Basisrohre wächst mit zunehmendem Umfang parabolisch an: sie liegt bei etwa 1 cm bei einem Rohrumfang von 30 cm und bei 2,5 cm Wandstärke bei einem Umfang von 60 cm (Abbildung 7).

Die Kosten schlagen sich auch entsprechend des Basisdurchmessers der Bambusrohre nieder (Abbildung 8): so kosten beispielsweise auf Bali, einem Regenwaldgebiet mit ausgedehnten Bambus-Wäldern, die Bambusrohre von ca. 6 m Länge umgerechnet bei

- 6 cm Durchmesser (ca. 20 cm Umfang) 1 Euro
- 12 cm Durchmesser (ca. 40 cm Umfang) 3 Euro
- 18 cm Durchmesser (ca. 60 cm Umfang) 5 Euro.

Die Segmente des Bambusstabes von Knoten zu Knoten haben keineswegs die gleiche Länge: die Abstände fallen im unteren und im oberen Bereich

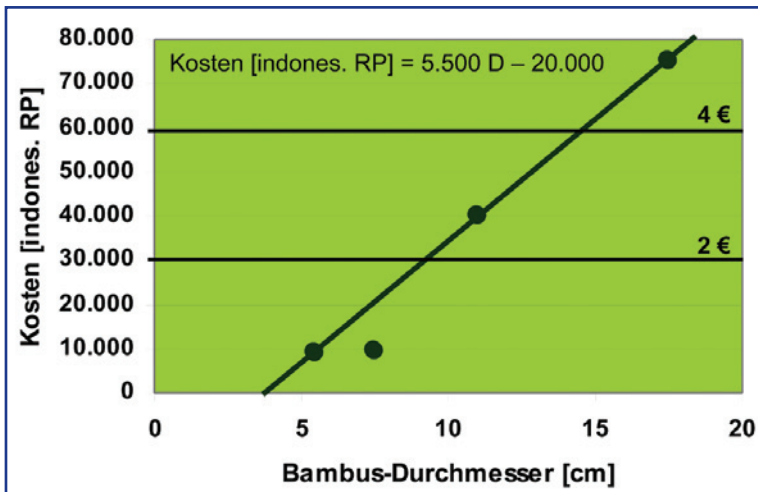


Abbildung 8: Kosten von 6 m langen grünen Bambusstangen auf Bali.

geringer aus, so dass die Mittelstücke über die längsten Segmente verfügen (Abbildung 9).

Betrachtet man junge Bambus-Sprösslinge von 20 bis 30 cm Höhe im Längsschnitt, wie sie in dem Buch „Die Welt der Tropenpflanzen“ [3] dargestellt sind, lassen sich die von der Spitze zum Boden hin größer werdenden Halmsegmente beobachten. Die Zunahme der Kammerlängen innerhalb der jungen Bambusrohre folgt einem exakten logarithmischen Prinzip (Abbildung 10). Die Graphik zeigt zum einen die parabolische Kurve der Kammerlängen von der Spitze in Richtung Boden, zum anderen die lineare Abhängigkeit des Logarithmus dieser

Abbildung 11: Gelber Bambus.



Abstände von der laufenden Anzahl der Kammern in dem jungen Bambusspross.

Die forstwirtschaftliche Nutzung des Bambusholzes durch selektiven Ausschlag der mindestens dreijährigen Stangen führt zu einem jährlichen Ertrag von 25 % des Gesamtbestandes. Aber auch die hohe Kohlendioxid-Aufnahme sichert der Bambus-Forstwirtschaft ihre Zukunft. Je Hektar Anbaufläche bindet Bambus etwa 40-mal mehr Kohlendioxid über die Assimilation als beispielsweise ein Kiefernbestand in gleichem Zeitraum [2].

Neben den grünen und den schwarzen Bambusarten, wie sie beispielsweise auf Java zu finden sind, sind besonders in Europa viele Arten des gelben Bambus heimisch geworden (Abbildung 11).



AUFsätze

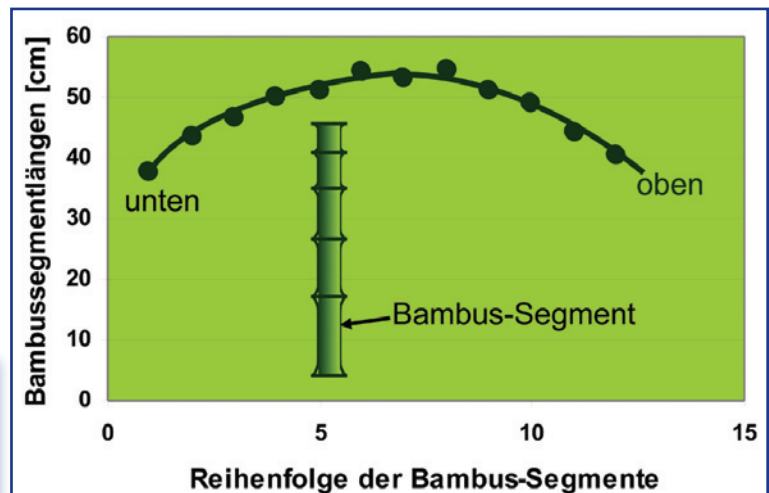


Abbildung 9: Segmentlängen eines grünen Bambusstabes (U = 13 cm).

Abbildung 10: Logarithmische Verringerung der Knoten zur Spitze hin bei jungen Bambuspflanzen.

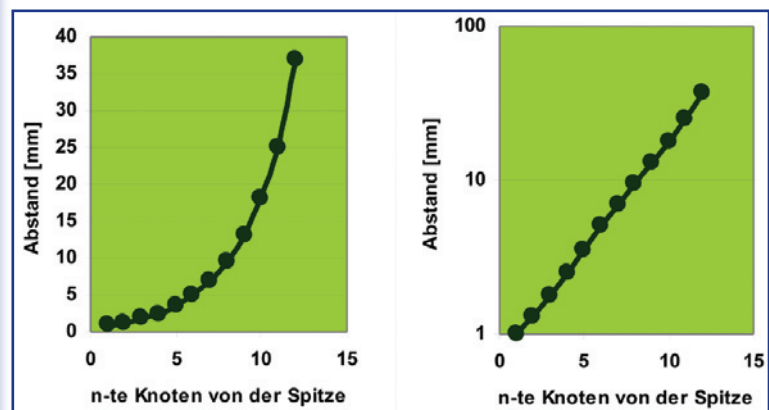




Abbildung 13: Herstellen von Bambusstreifen für Flechtarbeiten.

Bambus für außergewöhnliche Möbel und Häuser

Die umfangreichen Einsatzgebiete des Bambus sind im Pflanzenreich nur mit denen der Kokosnuss vergleichbar.

Mobiliar des unterschiedlichsten Designs beherrscht vor allem die Ausstattungshäuser Asiens und Mittelamerikas. Tische, Stühle, Sessel, Schränke, Borde, Betten, auch in Verbindung mit Rattan, Glas, Holz, Kork, Kunststoffen und anderen Materialien bieten in Verbindung mit Bambusstab-Material eine unendliche Fülle an Variationsmöglichkeiten. Dabei spielen auch Bambusarten eine Rolle, die leicht zu Streifen verarbeitbar sind. Von den Einheimischen werden diese Bambus-Gehölze Streifenbambus genannt. Aus diesen Bambus-Lamellen lassen sich dann Matten, Tapeten, Bodenbelag, Paravents, Möbelverkleidung, Opferstöcke, Schmuckverzierungen und vieles mehr gestalten (Abbildung 12). Das manuelle Schneiden der Bambusstreifen unter Zuhilfenahme von Händen und Füßen zeigt

Abbildung 16: Abweichung des Bambusholzes von der allgemeinen Keylwerth-Kurve für Hölzer.

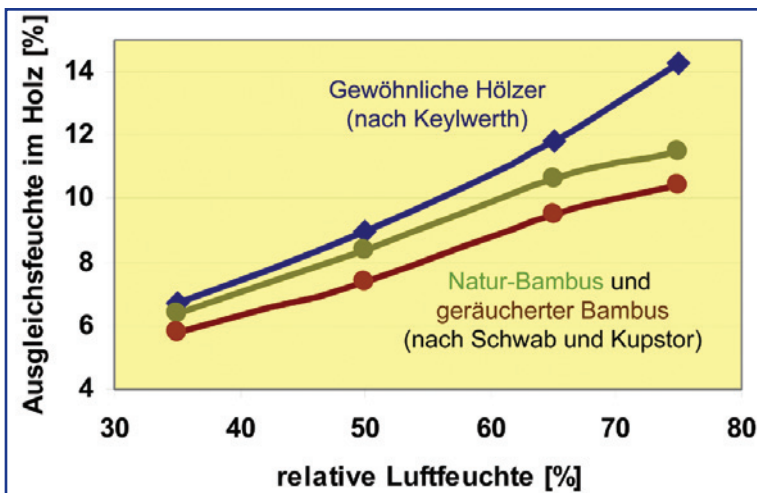


Abbildung 12: Bambusmatten als Bodenbelag und Wandverkleidung.

die Abbildung 13. Wie die manuelle Verarbeitung dieser Streifen zu den verschiedenen Flechtwerken vor sich geht, was auch wieder routiniert mit Hilfe der Füße und in aller Ruhe abläuft, ist auf der Abbildung 14 zu sehen.

In den letzten Jahren hat der Bambus auch in Europa seine Anwendung als Parkett- und Furnierholz gefunden. Denn an Witterungsbeständigkeit, Härte (Druckfestigkeit) und Dichte reicht das Bambusholz an die Eigenschaften von Olivenholz heran [4].

Bei ausgiebiger und korrekter Trocknung (Abbildung 15) schwindet bzw. quillt das Bambusholz nur gering und zeigt lange Haltbarkeit und Formbeständigkeit.

Abbildung 14: Herstellung von Flechtarbeit mit Bambusstreifen.





Abbildung 15:
Bambus-Lagerung für Furnier und Parkett-Fußböden.

Die Spannung durch die erhöhten Quellmaße gegenüber herkömmlichen Hölzern von Faktor zwei bis fünf in Längsrichtung fängt in der Regel die Härte des Materials auf [5]. Durch unterschiedliche Vorbehandlungen entstehen zwei Bambus-Nutzholzarten: der helle unbehandelte (Dichte = 0,6 bis 0,75 g/cm³) und der gedämpfte oder geräucherte hellbräunliche Typ (Dichte = 0,72 bis 0,80). Für beide Arten gilt bezüglich der normalen Wasseraufnahme nicht die üblicherweise zutreffende Sorptions-Isotherme nach Keylwerth. Die Unterschiede für 20°C sind in der graphischen Darstellung Abbildung 16 verdeutlicht, wofür die Daten von Schwab und Kupstor [5, 6] herangezogen wurden. Besonders der geräucherte Bambusholztyp, wie er in Japan verbreitet ist, nimmt deutlich weniger Wasser aus der Luft bei einer bestimmten Luftfeuchte auf als andere Holzarten.

Der erstaunlichen Druckfestigkeit der kräftigen Bambusstäbe von bis zu 650 kg/cm², die mit dem Alter der geernteten Stäbe noch zunimmt, ist es zu verdanken, dass sie zur Abstützung von Fenster- und Türstürzen sowie Betondecken im Hoch-, Brücken- und Tiefbau vielfache, ja geradezu standardmäßige Verwendung findet. Touristen stehen oft staunend vor den Baugerüsten von Tempeln, wie in Abbildung 17 auf Bali, Hochhäusern und Türmen, auf denen die Bauhandwerker wie Primaten geschickt entlang klettern und -hangeln.

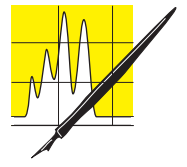
Bei den wetterbeständigen Eigenschaften wundert es nicht, dass in den Tropen ganze Häuser aus Bambus-Material erstellt werden (Abbildung 18). Sie haben zudem noch den Vorteil, dass sie durch die hohe Elastizität (Elastizitätsmodul bis 280 000 kg/cm²) auch in Gegenden, in denen Gefährdung durch Vulkantätigkeit besteht, hervorragende Stabilität gegenüber Erderschütterungen aufweisen.

Die weltweite Öffentlichkeit wurde besonders durch die aufwendigen Großbauten des Architekten Simón Velez aufmerksam [10]. Er versieht die außergewöhnlich guten mechanischen Eigenschaften des Riesenbambus „Guadua angustifolia“, die 1822 von dem Botaniker Knuth beschrieben wurde, und

die an Stahl heranreichende Zugfestigkeit aufweist, durch eine neue Technik: den Mörtelausguss der Bambushohlräume und den Einsatz von Schrauben, Flanschen und Rippenstahl [2].

Mit dem Bambus-Pavillon auf der Weltausstellung 2000 in Hannover bekam der Bambus internationale Anerkennung. Vor allem konnte die doppelte Bedeutung der Bambus-Wirtschaft für die Bevölkerung in den tropischen Gegenden herausgestellt werden: Bambus dient für Arm und Reich als ideales Baumaterial in Erdbeben geschüttelten Ländern und schafft durch eine nachhaltige Forstwirtschaft dieser schnell wachsenden Riesengräser („Guadua angustifolia“ wächst z.B. ca. 12 cm am Tag) für Einkommensmöglichkeiten in rückständigem Hinterland.

Bereits eine umfangreiche Literatur gibt über den technischen Stand des Bauens mit Bambus



AUFsätze



Abbildung 17: Bambusrohr beim Bau als Abstützung und Baugerüst.



Abbildung 18: Hausbau mit Bambusrohr.



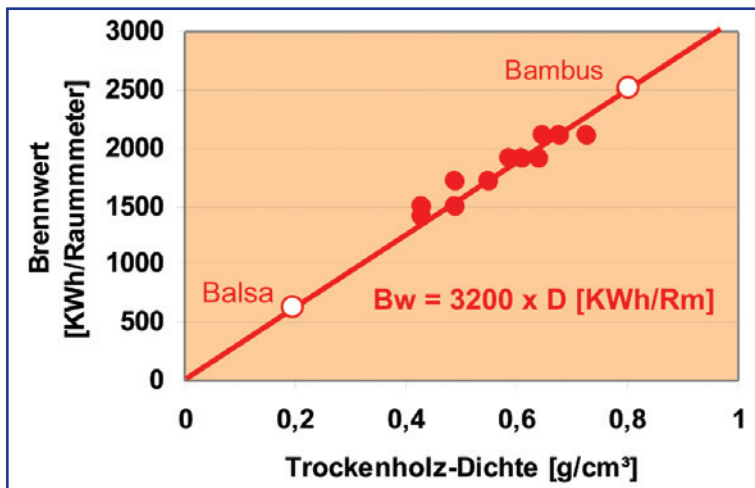


Abbildung 19: Linearer Zusammenhang von Brennwert und Holzdicthe.

Auskunft [7-10]. Dem zitierten Schrifttum können weitere Informationen zum Bauen mit Bambus entnommen werden.

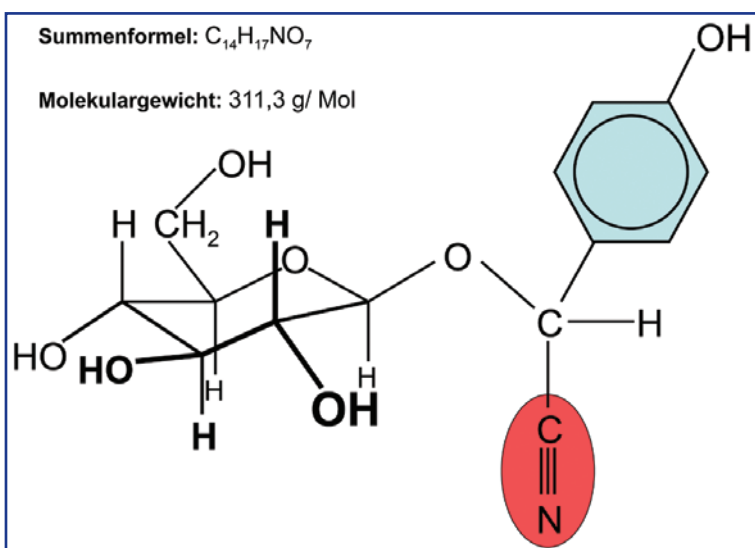
Bambus für außergewöhnliche Einsätze

Die Literatur und das Internet beschreiben noch weitere Einsätze von Bambusrohr.

Dazu zählen sicherlich die Verwendung als Rahmen für Fahrräder im Verbund mit Stahl, Kohlefasern und geklebtem Hanf [1, 11]. Die so montierten Fahrräder sollen nicht nur durch ihr ästhetisches Aussehen Eindruck machen, sondern auch über hervorragende Fahreigenschaften verfügen.

Textilien können aus dem feinen Garn hergestellt werden, das aus den Fasern mancher Bambusarten zu spinnen ist. Der direkte Einsatz dieser Fasern ist jedoch auch in den tropischen Ländern nicht weit

Abbildung 20: Strukturformel des giftigen Taxiphyllins in Bambussprossen.



verbreitet. Die als „Bambus-Textilien“ bezeichnete Kleidung besteht in der Regel aus einer Viskosefaser, die aus dem Rohstoff Bambus gewonnen wird. Die Cellulose zur Faserherstellung lässt sich jedoch auch aus anderen Hölzern gewinnen. An den Fasern ist ihre Herkunft nicht mehr ersichtlich [1].

Besonders der chinesische Gartenbau benutzt den Bambus als einen der wesentlichen Gestaltungselemente. Das hat in Europa vielfach Nachahmung gefunden. So entdecken wir auch hierzulande schon oft Bambuspflanzen als Hecke oder Kübelpflanze, Balkon- und Wintergartenbegrünung oder Bambusstäbe als Sicht- und Windschutz. Der größte Teil der in Deutschland angebotenen Bambussorten, wie „Fargesia“ und „Phyllostachys“ vertragen winterliche Temperaturen bis zu -20°C .

Mit der Bambussorte „*Bambusa spinosa*“ lassen sich undurchdringliche Hecken anpflanzen. Die Zerkleinerung des harten Bambusholzes ist aber nicht einfach und neigt zum Splintern. Besonders hochwachsende Bambusarten mit kräftigem Stamm sind sehr schwer zu kompostieren [1].

Aus den Bambusstangen lässt sich auch eine Reihe von Musikinstrumenten herstellen. Aus China, Indonesien, Japan, Tahiti und Hawaii beispielsweise sind zahlreiche Flöten und andere Blasinstrumente sowie Schlag- und Zupfinstrumente bekannt.

Früher wurde das meiste Papier in China aus den Fasern junger Bambustriebe gewonnen. Die Nordamerikanische Papierindustrie erhielt große Mengen an Bambusfasern aus Jamaika.

Ferner dienen noch Bambusarten zur Herstellung von Blasrohren, Pfeilen, Bögen, Lanzen und Palisaden, die bei der Jagd und zu Verteidigung als Waffen eingesetzt werden.

Noch im Vietnam-Krieg fanden die mit Bambusspitzen bestückten Fallen und Fallgruben der „Nationalen Front für die Befreiung Südvietnams“ ihren zahlreichen und spektakulären Einsatz.

Über Bambusrohre werden die Reisfelder bewässert, und Gebrauchsgegenstände im Haushalt, wie beispielsweise geflochtene Siebe, Dosen, Körbe, Stäbchen und bei der Arbeit, wie Hüte, Behälter, Verpackung, Reusen, bestehen auch vielfach aus Bambusholz.

Unvergesslich bleibt mir der Rohrstock in der Grundschule, der zwar eigentlich als Zeigestock diente, mit dem jedoch so manch Lehrer sich nicht scheute, gefährlich laut auf den Tisch zu hauen oder den Hintern zu versohlen, was gewaltig pierte.

Die hohe Dichte des Bambusholzes und seine unübertroffene Wachstumsgeschwindigkeit in den tropischen Ländern macht es auch als Energieressource interessant. Denn immerhin dürfte der Brennwert des Holzes an der Spitze der verschiedenen Holzarten liegen (Abbildung 19), weil zwischen der Trockenholzdichte und dem Brennwert eine annähernd lineare Beziehung der Gleichung

„Brennwert = $3200 \times \text{Dichte [KWh/Raummeter]}$ “ besteht [12].

Im Internet-Forum, das dieses Thema behandelt, bestehen allerdings Bedenken, Bambus zur Energiegewinnung einzusetzen: das Chinagrass „Miscanthus“ sei dafür besser geeignet. Weitere Vorschläge empfehlen die Balsampappeln „Populus maximowiczii L.“ und „Populus trichocarpa L.“ sowie die Weide „Salix viminalis L.“ [13].

Bambus: ein außergewöhnliches Nahrungsmittel

Schließlich sei noch auf einige Bambusarten hingewiesen, die sich auch als Lebensmittel einen Namen gemacht haben.

Die jungen Sprossen der Bambusgattungen „Bambusa“, „Dendrocalamus“ und „Phyllostachys“ eignen sich zum Verzehr als Gemüse oder als in Essig eingelegte Kost. Frisch geerntete Schösslinge haben ein sehr festes, hellgelbes Fleisch. Sie werden nach dem Ausgraben aus dem Boden von den umgebenden dunkelbraunen Blättern befreit. Die meisten Bambussprossen werden aus Asien und Lateinamerika importiert. Der europäische Anbau erfolgt bisher nur in Italien.

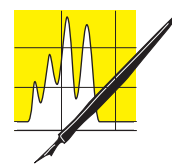
Bambussprossen sind auf dem Markt in Dosen, Gläsern und als vorgekochte und abgepackte Sprossen erhältlich. Da die geernteten Sprossen Bitterstoffe und vor allem das giftige Blausäureglykosid „Taxiphyllin“ (Abbildung 20) enthalten, ist ein Abkochen unerlässlich. Der hohe Anteil von Kieselsäure in den Sprossen wirkt sich bei Depressionen lindernd aus und ist für Haare, Haut und Knochen ein wichtiger Bestandteil. Mit nur 151 Kilojoule (36 kcal) pro 100 g empfehlen sich Bambussprossen auch als Nahrungsmittel in der Diät [14].

Der aus Bambusblättern herstellbare Tee enthält eine Reihe von Mineralstoffen und Vitaminen, die auch bei Migräne helfen.

CLB

Literatur

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bambus>
- [2] <http://www.bambus-lexikon.de/guada-angustifolia.98.html>
- [3] Biedinger, N., „Die Welt der Tropenpflanzen“, DuMont (2000) S. 147
- [4] <http://fertigparkett.biz/kleinerholzkunde/bambus-horizontal.html>
- [5] TKL-Merkblatt 1 „Kleben von Parkett“, Industrieverband Klebstoffe e.V., Düsseldorf (2007); www.klebstoffe.com
- [6] Schwab, E. und E. Kupstor, BWD, 10 (2001)
- [7] <http://baufachinformation.de/publikationen.jsp?s=Bambus>
- [8] Van Trier, H., J. Oprins und H. Maertens, „Bambus“, Ulmer (Eugen) (2005)
- [9] Dunkelberg, K., „IL 31, Bambus“, Univ. Stuttgart, Krämer, Stuttgart (2005)
- [10] von Vegesack, A. und M. Kries, „Grow your own House, Simon Velez und die Bambusarchitektur“, Vitra Design Museum, Weil am Rhein (2000)
- [11] <http://www.treehugger.co/files/2008/09/bamboo-mountain-bikes-calfee-design.php>
- [12] <http://www.kaminholz-wissen.de>
- [13] <http://www.bambus.de/forum/25783.html>
- [14] <http://gesuender-abnehmen.com/abnehmen/naehrwerte-kalorien-bambus-schoesslinge.html>



AUFSÄTZE

Über 80 Jahre vor der DNA-Strukturaufklärung durch Watson/Crick/Wilkins:

Die Entdeckung der DNA im Tübinger Schlosslaboratorium

Georg Schwedt, Bonn



Abbildung 1: Unteres Portal von Schloss Hohentübingen (Fotos: Schwedt).

Über 80 Jahre vor der Strukturaufklärung der Desoxyribonukleinsäure (DNA) als Doppelhelix durch Watson, Crick und Wilkins (1953) isolierte der junge Schweizer Biochemiker Johann Friedrich Miescher 1869 im Tübinger Schlosslaboratorium aus den Kernen von Leukocyten eine Substanz, die er Nuclein nannte (später als Nukleinsäuren bezeichnet). In der zweiten Toreinfahrt und im Innenhof des Schlosses Hohentübingen erinnern Tafeln an diese Entdeckung und an das Wirken weiterer bedeutender physiologischer Chemiker.



Der Autor

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

Schloss Hohentübingen

Der mächtige Renaissance-Vierflügelbau auf dem 372 m hohen Schlossberg wurde an der Stelle einer mittelalterlichen Burg von den Herzögen von Württemberg ab 1507 erbaut. Der erste Bauherr war Herzog Ulrich (regierte 1498-1519, 1534-1550). Das untere Schlossportal aus der Zeit von Herzog Friedrich (regierte 1593-1608) gilt als eines der schönsten Kunstwerke der Renaissance im Lande Württemberg. Es wurde vom Landesbaumeister Heinrich Schickhardt entworfen und ist im Stil eines römischen Triumphbogens mit dem württembergischen Herzogswappen im Zentrum über dem Tor gestaltet. An den Pfeilern sind Darstellungen der Götter Poseidon, Artemis, Nike sowie von Athene, der Göttin der Weisheit mit Eule, zu bewundern. Über dem Torbogen schreckt den Besucher eine furchterregende Fratze, über den Pfeilern stehen rechts und links Figuren zweier Landsknechte in der modischen Tudorkleidung ihrer Zeit mit Muskete und Zweihandschwert. [1]

Die 1477 von dem württembergischen Grafen Eberhard im Barte gegründete Universität übernahm bereits in der Mitte des 18. Jahrhunderts erste Räume im Schloss und 1816 übertrug der württembergische König Wilhelm I. das gesamte Schloss der Universität. Im Rittersaal wurde zeitweise die Universitätsbibliothek (mit damals 60 000 Bänden), im Nord-Ost-Turm die Sternwarte und in der Schlossküche wurde ein chemisches Laboratorium eingerichtet.

Hoppe-Seyler und die physiologische Chemie

Von 1861 bis 1872 wirkte im Schlosslaboratorium Felix Hoppe-Seyler (1825-1895). Er wurde in Freyburg (Unstrut) als Sohn eines Geistlichen geboren und starb in Wasserburg am Bodensee. Wegen der Adoption durch den Schwager Dr. Seyler seines Vaters nahm er auch dessen Namen an. Hoppe-Seyler studierte Medizin in Halle und Leipzig und promovierte 1850 an der Universität Berlin. Er wirkte zunächst als praktischer Arzt in Berlin, wurde 1854 Prosector für Anatomie

in Greifswald und nach seiner Habilitation 1860 Professor und Leiter des chemischen Laboratoriums der Medizinischen Fakultät der Universität Berlin unter dem berühmten Rudolf Virchow. 1861 folgte er einem Ruf an die Universität Tübingen und ab 1872 war er o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Straßburg.

Die oberste Gedenktafel am linken Gebäudeteil des Schlosses Hohentübingen enthält folgenden Text:

„Ehemaliges Schlosslaboratorium Arbeitsstätte von Felix Hoppe-Seyler 1861-72 und Gustav Hufner 1872-1885 zum 100. Geburtstag Hoppe-Seylers dem 26. Dezember 1925 die Naturwissenschaftliche Fakultät.“

Bereits 1852 hatte Hoppe-Seyler in Berlin mit Untersuchungen des Blutes begonnen, wofür er neue, vor allem auch physikalisch-chemische Methoden einführte – u.a. zur Aufnahme des Absorptionsspektrums des Blutfarbstoffes. In Tübingen bewies er 1866, nachdem er die Bindung des Sauerstoffs an Hämoglobin untersucht hatte, dass die weiteren Oxidationsprozesse im Gewebe stattfinden. Die toxische Wirkung von Kohlenstoffmonoxid und Schwefelwasserstoff konnte er durch die Verdrängung des Sauerstoffs aus dem Oxyhämoglobin erklären. Weitere Forschungen führten zur Isolierung des Hämochromogens durch Säurebehandlung von Hämoglobin und schließlich das eisenfreie Hämatoporphyrin. Hoppe-Seyler entwickelte die Grundlagen der Physiologie der Atmung und auch zur Chemie des Blutfarbstoffes. 1877 gründete er die Zeitschrift für physiologische Chemie, die später seinen Namen erhielt.

Gustav von Hufner (1840-1908) studierte in Leipzig und Jena, promovierte 1866 und war zunächst bei Robert Bunsen in Heidelberg im Bereich der physikalischen Chemie tätig. Danach leitete er die chemische Abteilung des Physiologischen Instituts in Leipzig (1870-1872) und wurde anschließend als Nachfolger von Hoppe-Seyler nach Tübingen berufen. Sein Forschungsschwerpunkt war die Chemie des Hämoglobins. Er bestimmte, wieviel Sauerstoff an ein Gramm Hämoglobin gebunden werden kann – ein Wert, der als Hufner-Zahl bezeichnet wird.

Das Schlosslaboratorium

Das 1733 erbaute chemische Universitätslaboratorium wurde 1809 an die Anatomie abgetreten, in deren Nähe es lag. Zu dieser Zeit (ab 1796) lehrte Karl Friedrich Kilmeyer

(1765-1844) Chemie und Botanik in Tübingen. Ihm bot man als Ersatz die Hofküche im Schloss als Laboratorium an. Er lehnte jedoch ab, weil ihm die Entfernung zwischen dem Laboratorium (hoch auf dem Schlossberg) und dem Botanischen

Garten zu groß und vor allem nachteilig für seine Gesundheit sowie auch den Studenten nicht zumutbar sei. [2] 1817 wurde Kilmeyer Direktor der königlichen wissenschaftlichen Sammlungen in Stuttgart. Sein Nachfolger Christian Gottlob Gmelin (1792-1860) bezog dann die neuen Räume im Schloss (s. auch weiter unten). Das Haus seiner Familie steht am Markt (Apotheke). Eine Tafel an der Fassade links weist auf die bedeutende Tübinger Familie von Chemikern und Pharmazeuten hin. Anja Vöckel schreibt in ihrer Dissertation [2] über das Schlosslaboratorium u.a. folgendes: „Die Arbeitsbedingungen in den kalten dunklen Räumen waren allerdings völlig unzureichend, so daß Gmelin es vorzog, empfindliche und teure Apparaturen zum Schutz in seinem Privatlaboratorium aufzustellen, das zu seiner Apotheke am Markt gehörte. (...) 1846 zogen die Chemiker in ein neu gebautes Institut um, das nach dem Vorbild von Liebig's Giessener Laboratorium errichtet wurde.“

Hoppe-Seylers Vorgänger war Julius Eugen Schloßberger (1819-1860), der 1845 auf den außerordentlichen Lehrstuhl für Chemie in der medizinischen Fakultät berufen wurde. Er war ein Schüler Liebig's. Er wirkte von 1846 bis zu seinem frühen Tod 1860 in Tübingen, erweiterte das „alte chemische Laboratorium“ im Schloss um einen großen Hörsaal und auch Arbeitsräume für Studenten und Dozenten. An ihn erinnert die Gedenktafel am Schloss unter derjenigen für Hoppe-Seyler mit dem Text: „Hier arbeitete von 1846-1860 Julius Eugen Schloßberger der Begründer der physiologischen Chemie an der Universität Tübingen.“

Mit der Übernahme des Schlosslaboratoriums durch Hoppe-Seyler im April 1861 erfolgten Modernisierungs- und Vergrößerungsmaßnahmen



AUFsätze

Abbildung 2: Zugang über das obere Portal (mit erster Gedenktafel zur Nukleinentdeckung von Miescher im Inneren) zum Innenhof des Schlosses Hohentübingen.





Abbildung 3: Schlossanlage vom Innenhof gesehen – Flügel links im Schatten mit Gedenktafeln zum ehemaligen Schlosslaboratorium.

– so wurden u.a. alle Räume mit Gas- und Wasserleitungen ausgestattet und die Einrichtung um weitere Arbeitstische für Praktikanten und eine Waschküche als zusätzlichem Raum erweitert. [2] 1864 kamen dann noch Räume aus dem Institut für Agrikultur- und technische Chemie des verstorbenen Georg Karl Ludwig Sigwart (1784-1864) aus dem Erdgeschoss im südlichen Schlossflügel hinzu.

Friedrich Mieschers Entdeckung des Nucleins

Johann Friedrich Miescher (1844-1895) wurde in Basel geboren, studierte Medizin und war als junger Nachwuchswissenschaftler (heute als Postdoc bezeichnet) vom Herbst 1868 bis Herbst 1869 im Tübinger Schlosslaboratorium unter der Anleitung von Hoppe-Seyler tätig. Er beschäftigte

sich dort mit der chemischen Zusammensetzung von Eiterzellen. Er isolierte die Kerne dieser Zellen, reinigte sie und fand darin einen Körper, den er Nuclein nannte. Darüber schrieb er (1871) weit vorausschauend: „Die Erkenntnis der Beziehungen zwischen Kernstoffen, Eiweißstoffen und ihren nächsten Umsatzprodukten wird allmählig den Vorhang lüften helfen, der die innern Vorgänge des Zellwachstums noch so gänzlich verhüllt...“

1872 erhielt Miescher eine Professur in Basel und forschte dort weiter über die Eigenschaften des Nucleins. Ein Präparat von ihm, das den Nuclein aus Lachssperma enthält, wird in der Präparatesammlung des Tübinger Physiologisch-Chemischen Instituts in der Gmelinstraße (dem Nachfolge-Institut des Schlosslaboratoriums) aufbewahrt [3]. Miescher ermittelte, dass die Nucleine (später als Nukleinsäuren und Histone bezeichnet) sowohl Stickstoff als auch Phosphor enthalten. In Tübingen wurden später Nucleine auch aus anderen Quellen wie Hefe isoliert. Mit seiner Hypothese über die biologische Funktion des Nucleins konnte er sich zunächst nicht durchsetzen. Erst 1944 wurde das Interesse am Nuclein durch die Experimente mit Pneumokokken von Oswald Theodore Avery (1877-1955) in New York sowie mit Tabakmosaikviren von Gerhard Felix Schramm (1910-1969) wieder geweckt. Avery identifiziert die DNA sowie Schramm die RNA als Träger von Erbinformationen – als genetisches Material. Avery begründete die moderne Molekulargenetik. Schramm zeigte, dass die Viren-DNA für die Infektiosität der Viren verantwortlich ist.

An einen weiteren Wegbereiter, den Begründer der Neuropathologie Alois Alzheimer (1864-1915), erinnert eine Gedenktafel an einem Haus in der Kirchgasse unweit des Marktes. Er studierte in Tübingen, war ab 1904 Leiter des anatomischen Labors an der Psychiatrischen Klinik in München und ab 1912 Professor in Breslau. Die Gedenktafel vermerkt, dass er die nach ihm benannte Krankheit 1906 in Tübingen (auf einer Fachtagung) vorstellte.

Christian Gottlob Gmelin und seine Familie

Auf die Gedenktafel an der Apotheke W. Mayer aus dem 16. Jahrhundert wurde bereits hingewiesen. Der Tafel enthält folgenden Text: „Stammhaus der Tübinger Familie Gmelin zum Gedächtnis ihres Begründers des Apothekers Johann Georg Gmelin 1671-1728 und der vielen hervorragenden Glieder dieser schwäbischen Familie, in Sonderheit ihrer zahlreichen Tübinger Hochschullehrer.“

Abbildung 4: Ehemaliger Eingang zum Schlosslaboratorium mit Gedenktafeln.





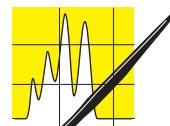
Abbildung 5: Alzheimer-Gedenktafel am Wohnhaus des ehemaligen Tübinger Studenten.

Zu diesen Tübinger Hochschullehrern zählte Christian Gottlob Gmelin. Als Stammvater wird Johann Georg Gmelin (1674-1728) [4], Sohn eines Schulmeisters aus Münchingen genannt, in Dresden und Leipzig und dann auch im königlichen Laboratorium in Stockholm tätig. 1706 kehrte er nach Stuttgart zurück und gelangte durch Einheirat in den Besitz der „Unteren Apotheke“ in Tübingen (1708). Er hatte drei bedeutende Söhne.

Vom ältesten Sohn Johann Konrad (1707-1759) stammt als Enkel der genannte Christian Gottlob Gmelin (1792-1860), Sohn des gleichnamigen Gmelin (1749-1809 – in dritter Apotheker-Generation). Der Jüngere war nach der Promotion zum Dr. med. in Tübingen 1814 und nach Studienaufenthalten in Paris und Berlin sieben Monate im Laboratorium des berühmten schwedischen Chemikers Berzelius in Stockholm. Von 1817 bis 1860 war er als o. Professor der Chemie und Pharmazie in Tübingen tätig. 1818 entdeckte er die rote Flammenfärbung durch Lithium, 1828 gelang ihm die Synthese von Ultramarin.

Der zweite Sohn des Stammvaters, Johann Georg der Jüngere (1709-1755), war in Tübingen ab 1731 Professor für Chemie und ab 1749 für Medizin; er ist als Sibirienforscher bekannt ge-

worden. Auch der dritte Sohn Philipp Friedrich (1721-1768) war an der Universität Tübingen Professor für Medizin sowie für Botanik und Chemie. Er war nach dem Medizinstudium in Tübingen 1744 zunächst Stadtphysikus in Tübingen geworden und ab 1755 Professor an der Universität. Dessen Sohn Johann Friedrich Gmelin (1748-1804) wurde 1778 o. Professor für Chemie, Botanik und Mineralogie in Göttingen und richtete dort das erste Unterrichtslaboratorium für Studenten ein. Noch eine Generation weiter gelangen wir zum Sohn des Göttinger Gmelin, zu Leopold Gmelin (1788-1853), dem Begründer des Standardwerkes „(Gmelins) Handbuch der Chemie“ und Entdecker des roten Blutlaugensalzes als Chemieprofessor in Heidelberg. **CLB**



AUFsätze

Literatur

- [1] Blum, Franziska: Tübingen. Kleiner Führer durch die Universitätsstadt Tübingen (Hrsg. Bürger- und Verkehrsverein Tübingen), Tübingen 2008
- [2] Vöckel, Anja: Die Anfänge der physiologischen Chemie: Ernst Felix Immanuel Hoppe-Seyler (1825-1895), Dissertation TU Berlin 2003
- [3] Probst, Hans: Entdeckung im Tübinger Schlosslabor, www.uni-tuebingen.de/uni/qvo/38dinge09.html (8.6.2009)
- [4] Schneider, Wolfgang: Wörterbuch der Pharmazie – Band 4 Geschichte der Pharmazie, Stuttgart 1985

Abbildung 6: Das Gmelin-Stammhaus am Markt – die W. Mayersche Apotheke.



Pflanzenchemie im Experiment, Teil 5: Pflanzenfarbstoffe

Erntezeit – Obst und Gemüse von grün bis rot

Georg Schwedt, Bonn

Chlorophylle, Carotinoide und Flavonoide/Anthocyane bestimmen die Vielfalt an Farben in Obst und Gemüse. In der Pflanzenbiochemie werden sie als Sekundärmetabolite mit wesentlichen Funktionen im Stoffwechsel (Chlorophylle), als Lichtschutzfaktoren oder Signalstoffe sowie Antibiotika (Flavonoide) bezeichnet. In der Ernährung des Menschen spielen sie als Provitamine oder Antioxidantien ebenfalls eine wichtige Rolle.

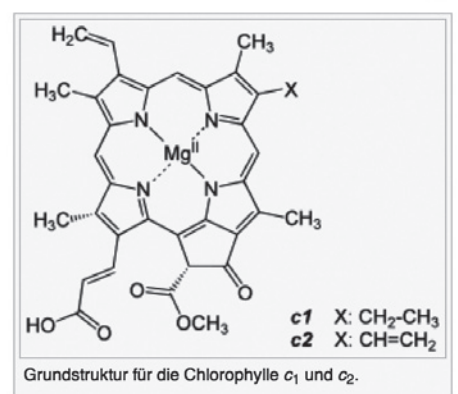
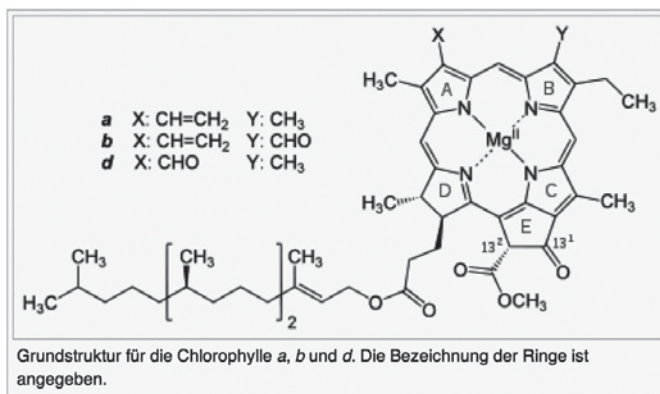
Chlorophylle – in Salat und Petersilie

In der Trockensubstanz der Blätter sind 1-2 % an Chlorophyllen enthalten, deren Synthese in den Plastiden erfolgt. Wichtiger Baustein für die Synthese ist das δ -Aminolävulinat, das in den Plastiden durch Reduktion von Glutamat entsteht. Zwei Moleküle δ -Aminolävulinat kondensieren zum Porphobilinogen als Baustein für den weiteren Aufbau von Tetrapyrrolen.

Die Strukturaufklärung des grünen Blattfarbstoffes gelang Richard Willstätter und seinen Mit-

arbeitern zwischen 1903 und 1911 (Nobelpreis 1915). Die Chlorophylle a und b unterscheiden sich in einer Seitenkette (Methylrest im Ring b beim Chlorophyll a, Formylrest beim Chlorophyll b). Das Verhältnis beider Chlorophylle zueinander in Pflanzen beträgt etwa 3:1 – Chlorophyll a ist das zentrale Photosynthesepigment, Chlorophyll b mit einem zu längeren Wellenlängen verschobenen Absorptionsspektrum erhöht die Effizienz der Nutzung von Sonnenenergie. Chlorophyll a ist blaugrün, Chlorophyll b gelbgrün gefärbt. Mit der Trennung der Blattfarbstoffe durch den Botaniker Tswett 1901 begann die Geschichte der Chromatographie. Über die komplexen Mechanismen der Photosynthese (Aufbau von Kohlenhydraten aus Kohlenstoffdioxid und Wasser) berichtet ausführlich Hans W. Heldt in seinem Lehrbuch „Pflanzenbiochemie“ [1]. Beide Chlorophylle befinden sich in den Chloroplasten in Form gleichmäßig geschichteter Membranstapel. Für die Photosynthese stellen die Chlorophylle, die mit mehreren Proteinen assoziiert sein können, wichtige Redoxsysteme dar. Im Zentrum der zyklischen Tetrapyrrole befindet sich ein Magnesiumatom. Die Fettlöslichkeit

Name	Struktur	C ₃ -Rest	C ₇ -Rest	C ₈ -Rest	C ₁₇ -Rest	C ₁₇₋₁₈ -Bindung	Summenformel
Chlorophyll a		-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COO-Phytyl	Einfachbindung	C ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄ Mg
Chlorophyll b		-CH=CH ₂	-CHO	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COO-Phytyl	Einfachbindung	C ₅₅ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg
Chlorophyll c ₁		-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH=CHCOOH	Doppelbindung	C ₃₅ H ₃₀ O ₅ N ₄ Mg
Chlorophyll c ₂		-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH=CH ₂	-CH=CHCOOH	Doppelbindung	C ₃₅ H ₂₈ O ₅ N ₄ Mg
Chlorophyll d		-CHO	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COO-Phytyl	Einfachbindung	C ₅₄ H ₇₀ O ₆ N ₄ Mg



Die Abbildung zeigt Chlorophyll-Grundgerüste und deren Substitutionsmuster.

der Chlorophylle ist auf den Substituenten am Tetrapyrrol, einen Phytolrest (sekundärer Alkohol mit Diterpen-Charakter – hydrophob) zurückzuführen. [2]

Experiment

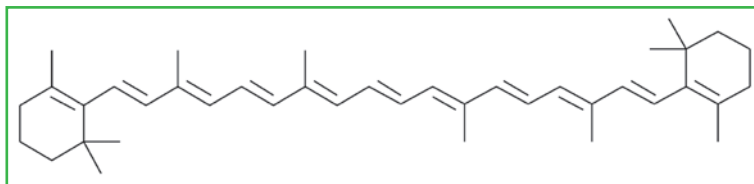
Am besten geeignet ist gerebelte Petersilie (getrocknet) aber auch zerkleinerte grüne Blätter (Spinat) bzw. Schale von grünen Äpfeln (gerieben) sind geeignet. Sie werden in einem Rollrandglas (Schnappdeckelglas) mit Spiritus übergossen und dann extrahiert: immer wieder einmal kräftig schütteln und längere Zeit stehen lassen. Dann gießt man den dunkelgrünen (bis grüngelben) Extrakt in ein zweites Glas, fügt etwa die Hälfte des Volumens an Reinigungsbenzin hinzu und schüttelt den Inhalt des verschlossenen Glases für etwa 30 Sekunden kräftig durch.

Nach der Phasentrennung wird in der oberen Benzinphase eine intensive Grünfärbung, in der unteren alkoholischen bzw. wässrig-alkoholischen Phase dagegen eine Gelbfärbung durch die Begleitstoffe der Chlorophylle festgestellt. Es handelt sich um Xanthophylle (oxidierte Carotine). Die unpolaren (lipophilen) Chlorophylle verteilen sich in der Benzinphase, die polaren Xanthophylle bevorzugt im polaren Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Wasser). Andere Begleitstoffe wie Carotine lösen sich ebenfalls im Benzin; ihre gelbe Farbe wird jedoch infolge der wesentlich höheren Konzentration der Chlorophylle verdeckt.

Im Herbst werden die Chlorophylle abgebaut und die Gelbfärbung des Laubes ist dann auf die *Xanthophylle* zurückzuführen. Auch das Gelbfärben von beispielsweise Salat ist durch das gleiche Phänomen zu erklären. Xanthophylle haben in den Blättern die Funktion, energiereiche UV-Strahlung zu absorbieren, sie dienen ebenso wie Chlorophyll b zur besseren Ausnutzung der Lichtenergie.

Carotine – die Farbstoffe der Möhre

β -Carotin ist die Ausgangssubstanz für die Synthese des Sehpigments Rhodopsin und wird daher auch als Provitamin A (essenziell) der menschlichen Ernährung bezeichnet. Carotinoide haben als Farbstoffe sowohl eine Bedeutung bei der Photosynthese als auch als Lockstoffe in Blüten. Der Pharmazeut und Chemiker Heinrich Wilhelm Ferdinand Wackenroder (1798-1854) hat 1831 an der Universität Jena aus der Mohrrübe (Karotte) deren gelben Farbstoff Carotin isoliert. Carotine sind isoprenoide Kohlenwasserstoffe (Tetraterpene) mit der Summenformel $C_{40}H_{56}$. Sie werden auch als Hautbräunungsmittel, als Lebensmittelfarbstoff und als Antioxidans eingesetzt.



Strukturformel von β -Carotin.

Experiment

Der Boden eines Rollrandglases wird mit geriebener Möhre bedeckt. Dann fügt man 2-3 cm hoch Spiritus hinzu, schüttelt kräftig und filtriert nach mehrmaligem Schütteln in ein zweites Glas. Dann fügt man zu dem intensiv gelb gefärbtem Extrakt das gleiche Volumen an Reinigungsbenzin hinzu und schüttelt. Nach der Phasentrennung, die hier wegen des hohen Wassergehaltes der Möhre ohne Zusatz von Wasser eintritt, ist nur die obere Benzinphase gelb gefärbt.

Möhren bestehen zu 90 % aus Wasser und enthalten als Farbstoff α - und β -Carotin (durchschnittlich 2,1 bzw. 5,5 mg je 100 g). Mit diesen hohen Gehalten an vor allem β -Carotin stellen sie die beste Quelle für das Provitamin A dar.

Xanthophylle

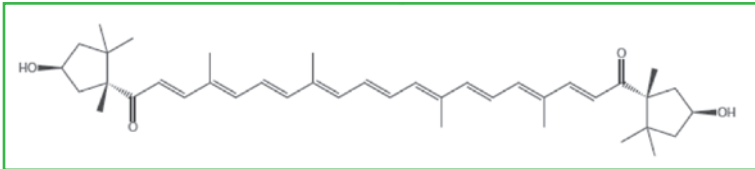
Der Name *Carotinoide* stammt von dem Botaniker Tswett (s. Chlorophylle), der diese Gruppe von Naturfarbstoffen nach dem Carotin benannte. Unter der Sammelbezeichnung Carotinoide (von lat. carota: Möhre, Karotte) fasst man Carotine als isoprenoide Kohlenwasserstoffe und alle gelb bis rot gefärbten Derivate mit meist 11- bis 13fach ungesättigten Molekülen zusammen, die in Blättern, Blüten und Früchten von Pflanzen sowie auch in tierischem Gewebe weit verbreitet sind. *Carotine* bestehen nur aus Kohlen- und Wasserstoffatomen, *Xanthophylle* (abgeleitet von griech. xanthos: gelb und phyllon: Blatt) sind Sauerstoffderivate mit Hydroxy-, Epoxy- und Oxo-Gruppen.

In Pflanzen stellen Carotinoide so genannte akzessorische („nebensächliche“) Pigmente dar, die an der Photosynthese beteiligt sind und Pflanzen auch gegen eine Photosensibilisierung schützen. Carotinoide kommen zwar auch in tierischem Gewebe vor, sie werden aber nur von Pflanzen synthetisiert.

Experimente

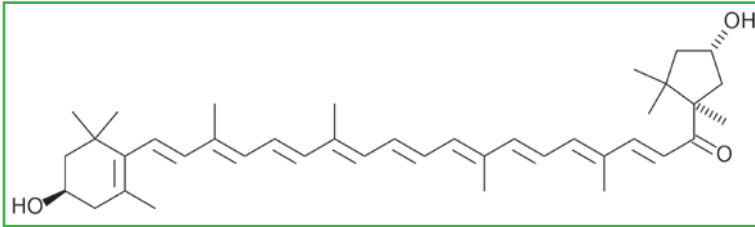
Zur Unterscheidung von Carotinen und Xanthophyllen sind einfache Experimente mit Flüssigflüssig-Verteilungen geeignet. Sie lassen sich mit *Gemüsepaprika*, *Tomaten* und auch *Äpfeln* (grüne und gelbe) durchführen.

Es werden jeweils in kleine Teile zerschnittene Proben der Gemüsearten bzw. geriebene Apfelschale mit Spiritus extrahiert. Zur Mazeration der



Oben: Strukturformel von Capsorubin.

Unten: Strukturformel von Capsanthin.



Schalen wird etwas Soda (Natriumcarbonat) und Wasser zugefügt. Die sodaalkalischen Extrakte sind deutlich intensiver gefärbt. Dann fügt man nach der Filtration in jeweils ein zweites Glas Benzin hinzu und schüttelt wie beschrieben. Die Beobachtungen lassen sich wie folgt deuten:

Tomate

In der *Tomatenschale* ist vor allem *Lycopin* (ein spezielles Carotin – mit 3-8 mg/100 g) enthalten, das sich im Benzin löst. In der wässrig-ethanolischen Farbe verbleibt *Lycophyll* (Polyenalkohol). Lycopin (fettlöslich) hat eine große Bedeutung als Antioxidans im menschlichen Körper. Das Mo-

dellxperiment macht deutlich, dass Lycopin vor allem dann gut und schnell im Körper für den Organismus verfügbar ist, wenn zuvor ein Tomatensaft vorgelegen hat und nicht erst der „Aufschluss“ der Tomatenschale (durch Magensäure und Enzyme) stattfinden muss. Auch die Zubereitung mit Ölen fördert die Bioverfügbarkeit.

Paprika

Beim *Paprika* werden folgende Beobachtungen gemacht: Bei grüner Paprika ist der Extrakt intensiv grün, die Benzinphase grün (Chlorophylle), die Spiritusphase gelb (Kryptoxanthin: Polyenalkohol) gefärbt. Bei gelber Paprika: Extrakt intensiv gelb (mit einem leichten Grünstich), obere Phase schwach gelb, untere Phase gelb (getrübt); bei orangefarbener Paprika: Extrakt gelb, obere Phasen intensiver gelb als die untere; bei roter Paprika: Extrakt orangefarben, obere Phase orange (β -Carotenepoxid), untere Phase rötlicher (Capsanthin und Capsorubin: Polyketone).

Äpfel

Mit *Äpfeln* wie Granny Smith (grün) und Golden Delicious (gelb) erhält man folgende Ergebnisse. [3] *Granny Smith*: Extrakt grüngelb (trüb), obere Phase grasgrün (klar), untere Phase schwach gelb, stark getrübt (Soda-Zusatz verbessert die Phasentrennung, untere Phase deutlicher gelb); *Golden Delicious*: Extrakt gelb, nur obere Phase gelb, untere Phase farblos.

In gelben Äpfeln ist vor allem Violaxanthin als Polyenepoxid vorhanden, das sich in Benzin löst (s. roter Paprika).

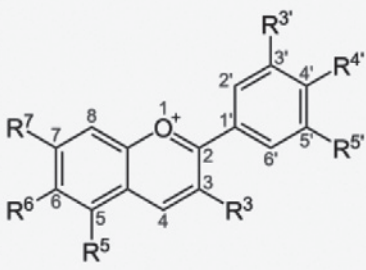
Die „GreenBox: Der Apfel – von der Schale bis zum Kern“ ist eine Experimentierbox mit CD. Sie wurde vom Autor dieses Artikels entwickelt.



Anthocyane

Anthocyane bilden rote und blaue Blütenpigmente. Sie sind Glucoside von Anthocyanidinen und zählen zu den Flavylumfarbstoffen (Flavonoide – Grundgerüst: Flavon). [4] [5] [6] Charakteristisch ist ihre Wasserlöslichkeit (sie kommen im Zellsaft gelöst vor) und ihre pH-abhängigen Farben (sauer: rot, neutral: blau, alkalisch: grün bis gelb).

Ihre speziellen Namen haben sie nach ihrem jeweiligen Vorkommen – so Rubrobrassin im Rotkohl – erhalten. Auch diese Pflanzenfarbstoffe wirken im Körper als Antioxidantien. In Pflanzen sind sie Lichtschutzfaktoren (Schirmpigmente) – so löst eine Bestrahlung von Blättern mit UV-Licht eine stark erhöhte Flavonoidsynthese aus. [1]

Anthocyanidin	Grundstruktur	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ³	R ⁵	R ⁶	R ⁷
Aurantininidin		-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
Cyanidin		-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Delphinidin		-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
Europinidin		-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH
Luteolinidin		-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Pelargonidin		-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Malvidin		-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Peonidin		-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Petunidin		-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Rosinidin		-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃

Die Stoffgruppe der Anthocyane selbst lässt sich in die Zucker-freien Anthocyanidine (Aglykone) und die Anthocyane (Glykoside) unterteilen. Es sind etwa 250 Anthocyane bekannt. Die Abbildung zeigt einige ausgewählte Anthocyanidine und deren Substitutionsmuster. Anthocyanidine weisen an Position 3 zumeist eine Hydroxylgruppe auf. Bei den Glykosiden der Anthocyanidinen, den Anthocyanen (engl. anthocyanosides), sind in der Regel an der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 3 Zuckermoleküle über eine O-glykosidische Bindung gebunden. Das können Glucose, Galactose, Arabinose, Rhamnose und Xylose in Form eines einzelnen Moleküls oder als Di- oder Trisaccharide sein. Durch Acylierung mit aromatischen Pflanzensäuren an diesen ergibt sich die Vielfalt der Anthocyane.

Experimente

Der Nachweis von Anthocyanen (auch die Unterscheidung von roten Carotinoiden) ist am Beispiel des Rotkohls auf einfache Weise möglich. Ein wässriger Extrakt (Auskochen zerkleinerter Blätter) ändert seine Farbe durch Zugabe von Essig (nach Rot), Natron (nach Blau), Soda (nach Grün) und verdünnter Natronlauge (nach einiger Zeit nach Gelb). Diese Indikatoreigenschaften sind auf Ionisierungen sowie auf die Stapelung der Moleküle zurückzuführen. [2] Treten diese Farbänderungen nicht auf (Beispiel Rote Betsaft mit Betanin, rote Äpfel mit speziellen Carotinoiden in der Schale), so handelt es sich nicht um Anthocyane. Diese charakteristische Reaktion kann auch durch die Anwesenheit anderer Inhaltsstoffe überlagert werden (meist durch Pflanzenphenole).

CLB

Literatur

- [1] Heldt, Hans W.: Pflanzenbiochemie, 3. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg 2003
- [2] Schwedt, Georg: Chemie für alle Jahreszeiten – Einfache Experimente mit pflanzlichen Naturstoffen, Wiley-VCH, Weinheim 2007
- [3] GreenBox: Der Apfel – von der Schale bis zum Kern (Experimentierbox mit CD), www.FruLab.de, Hamburg 2009 (Vertrieb für Schulen und Lehrer: Fa. Hedinger, Stuttgart)
- [4] Schulz, Stephen: Jugend forscht: Anthocyane in Reihe – „smarte“ Analytik, CLB 08/2003, S. 296-301.
- [5] Schulz, Stephen: Jugend forscht: Synthese von Naturstoffen (sp. Anthocyane): Von Radikalen zu Radikalfängern, CLB 07/2004, S. 254-260.
- [6] Schulz, Stephen: Jugend forscht: Synthese von Naturstoffen (sp. Anthocyane): Von Radikalen zu Radikalfängern (Teil 2), CLB 08/2004, S. 293-301.

11. Businessplan-Wettbewerb „Science4Life“

Die Biotechnologie dominierte

Die Teilnehmer des bundesweit zum elften Mal ausgetragenen Businessplan-Wettbewerbs Science4Life Venture Cup setzen gerade in wirtschaftlich schwierigen Zeiten auf das Erfolgsrezept aus Innovation, Know-how und Unternehmergeist. Nach dem Teilnahmerecord im Vorjahr wurde jetzt, trotz Wirtschaftskrise, mit insgesamt 98 eingereichten Geschäftsideen – darunter 48 detailliert ausgearbeitete Businesspläne – das zweitbeste Ergebnis in der Geschichte der Gründerinitiative erreicht. Mehr als 350 Unternehmensgründer aus ganz Deutschland und der Schweiz haben teilgenommen.

Bei der feierlichen Abschlussprämierung in der Hauptverwaltung der Deutschen Bundesbank in Frankfurt wurden jetzt die innovativsten und erfolgversprechendsten Geschäftsideen des diesjährigen Wettbewerbs vorgestellt und prämiert. Für die Initiatoren und Sponsoren, das Land Hessen und das forschende Pharmaunternehmen Sanofi-Aventis, überreichten die beiden Schirmherren, der Hessische Wirtschaftsminister Dieter Posch und Dr. Matthias Urmann, Administrativer Leiter Forschung und Entwicklung der Sanofi-Aventis Deutschland GmbH die Auszeichnungen an die glücklichen Gewinner.

Geschäftsideen mit einem biotechnologischen Fokus waren in dieser Wettbewerbsrunde am meisten vertreten, gefolgt von Innovationen aus der Medizintechnik und Chemie. Hinter rund einem Drittel aller Einsendungen stehen bereits jüngst gegründete Unternehmen.

Die hohe Qualität der eingereichten Businesspläne machte der Jury die Entscheidung in diesem Jahr nicht leicht. Die Gewinner des mit insgesamt 76 000 Euro

dotierten Science4Life Venture Cups 2009 sind: 1. Preis, dotiert mit 30 000 Euro: PEPperPRINT (Heidelberg); 2. Preis, dotiert mit 10 000 Euro: bio.logis GmbH (Frankfurt/Hessen); noch ein 2. Preis, dotiert ebenfalls mit 10 000 Euro: nanometis (Dresden); 4. Preis, dotiert mit 2500 Euro: Greasoline (Oberhausen) sowie der 5. Preis, dotiert mit 2500 Euro: durakult (Berlin).

Über jeweils 2000 Euro Preisgeld freuen sich die Teams der Plätze 6 – 10: Amniofluid GmbH (Königstein im Taunus); AmVac Research GmbH (Martinsried); AmyloCure i. Gr. (Berlin); BioSystemTec i. Gr. (München) und die Eyesight & Vision i. Gr. (Nürnberg).

Die Gewinner

PEPperPRINT

PEPperPRINT verfügt über ein proprietäres Laserdruckverfahren für die Fertigung von Peptidchips nach Kundenwunsch. Die daraus resultierende Molekülvielfalt, Geschwindigkeit und Flexibilität ist konkurrenzlos: Der Proteomik steht so ein den DNA-Chips in der Genomik vergleichbares Werkzeug zur Verfügung. Abnehmer sind neben Forschungsinstituten und Kliniken die pharmazeutische Industrie und die Biotechnologie. Zudem stellt PEPperPRINT individualisierte Peptidbibliotheken her, die im Rahmen von Dienstleistungen für die Suche nach neuen Biomarkern für die Wirkstoffentwicklung eingesetzt werden.

bio.logis GmbH

bio.logis ist weltweit das erste Unternehmen, das Informationen zu individuellen Gen-Analysen als Grundlage für medizinisch therapeutische Entscheidungen den Ärzten und Patienten über ein Internetportal zur Verfügung stellt. Auswahl der analysierten

Gene und Interpretation der Ergebnisse erfolgt nach medizinisch-diagnostischen und ethischen Qualitätskriterien. Resultate der Untersuchungen können auch in Form eines ärztlichen Gutachtens für den behandelnden Arzt des Kunden genutzt werden.

nanometis

nanometis bietet Softwarelösungen und Serviceleistungen für die Analyse von Membranproteinen, um die Wirksamkeit und Sicherheit von Medikamenten zu verbessern.

Auf Basis der SMFS-Technologie analysiert nanometis Messdaten aus Hochdurchsatzexperimenten an einzelnen Membranproteinen bzgl. ihrer funktionell-strukturellen Eigenschaften sowie molekulare Interaktionen einzelner Membranproteinen mit Wirkstoffsubstanzen. Die Lösungen von nanometis sind deutlich reichhaltiger an Informationen, um ein 200faches schneller, und effizienter im Vergleich zu bestehenden Analysemethoden.

Greasoline

Greasoline ist ein Verfahren zur Herstellung hochwertiger Biokraftstoffe - „Altfett zu Designdiesel“. Es ermöglicht das katalytische Cracken biogener Fette, Öle und Altöle zu Diesel- und Benzinkraftstoffen. Im Gegensatz zu Biodiesel ist das Produkt weitgehend chemisch identisch mit fossilen Kraftstoffen und kann u. a. auch zur Veredelung von Kraftstoffen verwendet werden. Das Verfahren wurde in den letzten Jahren am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen entwickelt. Auf Basis dieser Technologie soll im Laufe des Jahres 2009 mit Unterstützung der Fraunhofer-Gesellschaft ein Start-up Unternehmen gegründet werden.

durakult

durakult entwickelt ein innovatives Bioreaktorsystem, auf dessen Grundlage hochwirksame Ganzzell-Katalysatoren und Starterkulturen für die Chemie- und Lebensmittelindustrie hergestellt werden. Mit einem methodisch einzigartigen Verfahren können Zellen mit industriell verwertbaren Eigenschaften generiert und optimiert werden, ohne dass dabei gentechnische Verfahren zum Einsatz kommen. Das Merkmal „ohne Gentechnik“ stellt in der Lebensmittelproduktion einen wichtigen Wettbewerbsvorteil dar. Das System kann außerdem für Vermarkter biokatalytischer Verfahren als Dienstleistung angeboten werden.

Amniofluid GmbH

Die Amniofluid GmbH entwickelt und vermarktet bionische Hautpflegeprodukte ohne Allergipotential auf Basis der protektiven und pflegenden Wirkstoffe des menschlichen Fruchtwassers. Neugeborene kommen zunächst mit perfekter Haut auf die Welt, leiden dann aber nach 3 bis 4 Monaten oftmals unter Neurodermitis und Ekzemen. Die auf dem Prinzip der Fruchtwasser-Simulation entwickelten Produkte richten sich insbesondere auf die Anwendung bei Hautkrankheiten wie Neurodermitis und Schuppenflechte, versprechen jedoch auch Linderung bei Sonnenbrand und trockener, wunder und gereizter Haut.

AmVac Research GmbH

Die AmVac Research GmbH basiert auf einer Technologie, welche die Vorteile eines Lebendimpfstoffes, die hohe Wirksamkeit, und eines Totimpfstoffes, die hohe Sicherheit, mittels des „replication-deficient xenogenic Sendai virus“ kombiniert. Diese Technologie kann für viele neue, sichere Impfstoffe angewandt werden. Zunächst konzentriert sich die Firma auf die Entwicklung eines neuartigen prophylaktischen Impfstoffes gegen das „human Respiratory Syncytial Virus“ (RSV).

Dabei handelt es sich um eine weit verbreitete und bislang nur unzureichend versorgte Erkrankung bei Frühgeborenen, Kindern, immunsupprimierten und älteren Patienten.

AmyloCure i. Gr.

AmyloCure, ein Spin-Off Projekt des Max-Delbrück-Zentrums für Molekulare Medizin Berlin Buch, entwickelt Arzneimittel zur Behandlung neurodegenerativer Erkrankungen bzw. Erkrankungen, die auf Protein Fehlfaltungen („protein misfolding disorders“) zurückzuführen sind. Später ist auch an eine Vermarktung der Produkte gedacht. Im Speziellen werden zwei Entwicklungsprogramme vorgestellt, für die Huntington'sche Krankheit (HD) und die Alzheimer Krankheit (AD). An beiden Erkrankungen leiden weltweit Millionen Menschen, bis heute sind keine Kausaltherapien erhältlich.

BioStemTec i. Gr.

Die BioStemTec i. Gr. ist ein veterinärmedizinisches Spin-Off Unternehmen der Ludwig-Maximilians-Universität München. Als erstes deutsches Unternehmen entwickelt und vertreibt die BioStemTec

klinisch-wissenschaftlich validierte Stammzellpräparate zur Behandlung verschiedener orthopädischer Indikationen im veterinärmedizinischen Bereich. Die individuell angefertigten Stammzellpräparate sind universell einsetzbar, d. h., sie können bei einer Vielzahl von orthopädischen Defekten eingesetzt werden. Erste Anwendung der Stammzellpräparate ist die Behandlung von Sehnenverletzungen beim Pferd Anfang 2010.

Eyesight & Vision i. Gr.

Eyesight & Vision i. Gr. entwickelt ein Diagnosegerät, KA 1 genannt, welches die lokale Brechkraft des Auges innerhalb von 20 ms flächendeckend misst. Das Gerät misst außerdem den Krümmungsradius der Hornhaut sowie zusätzlich die Brechkraft und die Lage der Intraokularlinse. Damit erhält der Kunde drei herkömmliche Geräte zum Preis von einem. Die Messdaten werden bei einer Hornhautkorrektur, bei einer Grauen Star Operation und bei der Herstellung von individuell angepassten Gleitsichtbrillen und Kontaktlinsen benötigt. Die Herstellung des KA1 ist im Vergleich zu Konkurrenzprodukten kostengünstiger.

Die Sieger des diesjährigen Wettbewerbs Science4Life.



17. Mittelstandswettbewerb „Top 100“

2/3 Gewinn durch Innovation der letzten 3 Jahre

Im Rahmen der „Top 100“ Wirtschaftsinitiative wurden Ende Juni im Gästehaus Petersberg der deutschen Bundesregierung bereits zum 17. Mal Mittelständler für ihr außergewöhnlich gutes Innovationsmanagement ausgezeichnet. Zu den 100 Top-Innovatoren gehören 54 nationale Marktführer und 22 Weltmarktführer. Durchschnittlich zwei Drittel des aktuellen Gewinns erwirtschafteten sie mit Innovationen und innovativen Verbesserungen der vergangenen drei Jahre. Mehr als die Hälfte der Unternehmen stellt ihren Mitarbeitern internes Risikokapital zur Finanzierung eigener Ideen zur Verfügung.

Das erfolgreichste Bundesland ist Baden-Württemberg mit 42 ausgezeichneten Unternehmen. Insgesamt hatten sich in diesem Jahr 319 Firmen beworben.

Der „Innovator des Jahres 2009“, die Harro Höfliger Verpackungsmaschinen GmbH ist ein eigentümergeführtes Familienunternehmen, das mit mehr als 520 Mitarbeitern Sonder- und Standardverpackungsmaschinen, vornehmlich für die Pharmaindustrie, plant, entwickelt, fertigt und installiert. Das Erfolgsrezept: Die Marketingmitarbeiter befassen sich zu 75 Prozent ihrer Arbeitszeit mit Innovationen. Neue Anlagen werden von Anfang an zusammen mit den Kunden entwickelt; die eigenen Fachingenieure analysieren gemeinsam mit den Produktentwicklern des Kunden technische und produktbezogene Prozesse.

Chemiesektor

Aus dem Chemiebereich wurde u.a. die „Deutschen Amphibolin-Werke von Robert Murjahn Stiftung & Co KG (DAW)“ ausgezeichnet. Gründe: Neben der Entwicklung der Nano-Quarz-Gitter-Technologie hält die Firmengruppe aus Ober-Ramstadt bei Darmstadt 14 nationale und 22 internationale Patente.

Die Nano-Quarz-Gitter-Technologie – ein Bindemittelsystem auf der Basis eines anorganisch-organischen Hybridmaterials, verbindet die Atmungsaktivität und Langlebigkeit von Silikonharzfarben mit der Schmutzresistenz und der Farbbrillanz von Silikatfarben. Durch ein Verbinden der Nano-Quarz-Körnchen mit einem organischen Polymer und die daraus resultierende dreidimensionale Gitterstruktur ist eine Mineralisierung der organischen Farben gelungen. Das Umsatzpotenzial von 200 Millionen Euro aus diesen Innovationen in „Caparol“-Produkten überzeugte die Juroren zusätzlich. Die DAW punktete aber auch im Bereich Fassadenschutz mit einer mittlerweile patentgeschützten Karbontechnologie. Deren Vorteil: Der Einsatz von Karbonfasern erhöht die mechanische Beständigkeit von Fassadenverkleidungen deutlich.

Eine andere der sechs Firmen aus dem Chemiesektor: die Zeller+Gmelin GmbH & Co. KG. Bereits 1866 gegründet, steht die Eislinger Firma stellvertretend für die deutschen Traditionsfirmen, die es geschafft haben, sich auch im internationalen Markt zu positionieren. Sie ist Spezialistin für Auto- und Industrie-schmierstoffe, Chemie und Druckfarben. Die größte Innovation des engagierten Mittelständlers aus dem Jahr 2008: Das neuartige „Divinol Bio-Kettenöl TS“ ist ein biologisch schnell abbaubares, teil-synthetisches Hochleistungssägekettenöl. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen, auf Rapsöl basierenden Bioschmierstoffen ist, dass dieses Biokettenöl von Sägen und Schneidegarnituren verhindert. Auch wenn die Geräte längere Zeit nicht benutzt werden, bleiben sie ohne Störungen voll funktionsfähig – dadurch werden kostspielige Reparaturen überflüssig. Eine weitere Besonderheit ist die gute Haltbarkeit des Produkts:

Die Mindesthaltbarkeit des neuen Biokettenöls liegt bei 7 Jahren, während herkömmliche Bioöle durchschnittlich nur 18 Monate lang halten. Das „Bio-Kettenöl TS“ trägt dadurch zu einer Reduzierung von Abfallmengen bei.

Pharmasektor

Eine von drei ausgezeichneten Firmen aus dem Pharmabereich ist die Innojet Herbert Hüttlin aus dem Baden-Württembergischen Steinen nahe Basel. In den vergangenen Jahren hat die Firma eine völlig neue Technologie entwickelt, um Feinstpartikel-Wirkstoff Coatingprozesse effizienter abwickeln zu können. Hierbei handelt es sich um die Beschichtung von Tabletten, Mikrotabletten, größeren Kristallen und Pellets – und um Herausforderungen unterschiedlichster Art: Manche Tabletten können beim Beschichten brechen, manche heften sich aneinander. Zudem muss sichergestellt sein, dass die Prozesse staub- und kontaminationsfrei ablaufen, insbesondere beim Befüllen und Entleeren der Behälter. „Der Innovationserfolg unserer neuartigen und weltweit patentierten Granulier- und Coatingsysteme zeichnet sich durch ein hocheffizientes Zusammenwirken einer exakt gesteuerten Produktbewegung und einer kontinuierlichen Rückführung von Feinstpartikelprodukten in den laufenden Prozess aus“, erläutert Inhaber und Geschäftsführer Dr. h. c. Herbert Hüttlin.

Umweltschutz

Die Martin Systems AG aus dem thüringischen Sonneberg – einzige ausgezeichnete Firma aus diesem Sektor – liefert mit ihren speziellen Membranfiltern einen wichtigen Beitrag zur biologischen Abwasserreinigung.

Die innovativen Spezialfilter sparen Kosten und Energie und sind zudem auch unter ungewöhnlichen Umgebungsbedingungen

einsetzbar. Auf der höchsten Aussichtsplattform Europas, die sich auf dem Matterhorn befindet, auf den Schiffen der Bundesmarine vor den Küsten Afrikas, in der deutschen Forschungsstation „Neumayer III“ in der Antarktis – Membranfilter von Martin Systems finden sich auf der ganzen Welt. Überall dort, wo kompakte Abwassersysteme gefragt sind, etwa auf Schiffen, in Hotels, Industriebetrieben oder Kommunen, kommen die Spezialfilter zum Einsatz. Das Besondere an der Innovation aus Thüringen: Die Membran ist so fein, dass sie nur reines Wasser durchlässt und keine Mikroorganismen. „Als wir mit unserer Idee auf den Markt gingen, gab es kein geeignetes Membransystem“, erzählt Vorstand Daniel Martin. „Also haben wir ein eigenes System erfunden.“ Die Innovationsfreude zahlte sich aus: Heute befindet sich die Firma mit 38 Mitarbeitern in der Spitzengruppe ihrer Branche – im Inland wie im Ausland. „Es gibt nur eine Handvoll Unternehmen auf der Welt, die sich mit der gleichen Technologie beschäftigen“, so Daniel Martin. Drei nationale und internationale Patente hat die Firma bereits angemeldet – und an weiteren Ideen mangelt es ihr nicht.

Ganz neu ist zum Beispiel der getauchte Membrandrehfilter mit einer Filterfläche von 3300 Quadratmetern, der in sehr großen Abwasserrecyclinganlagen eingesetzt werden kann. „Mit unserem Drehfiltersystem spart man viel Energie ein“, erklärt Martin. „Außerdem brauchen unsere Systeme weit weniger Platz als herkömmliche Kläranlagen.“ Vor allem für Einsätze auf engem Raum wie in Schiffen oder hoch oben auf dem Berg ist es wichtig, dass die Anlagen einfach zu transportieren sind

Elektrotechnik/Elektronik

Eine von zehn ausgezeichneten Firmen aus diesem Bereich ist die Testo AG, Lenzkirch. Ihre Geräte messen das Raumklima im Airbus A380 ebenso wie Umweltwerte in der Antarktis oder die Windgeschwindigkeit auf hoher See. Die Firma ist seit Jahrzehnten weltweit

überall dort führend, wo zeitgemäße Messtechnik den Arbeitsalltag effizienter und sicherer macht und die Umwelt schützt. Wie sehr Innovation das Unternehmen bestimmt, zeigt sich an ihrer ungewöhnlich großen wirtschaftlichen Bedeutung: Rund 60 Prozent aller Umsätze gehen auf Produkte zurück, die nicht älter als vier Jahre sind. Jährlich investiert das Unternehmen rund 13 Prozent in Forschung und Entwicklung.

Auf dem Markt erfolgreiche Produkte sind der Lohn für die Kreativität und Innovationsfreude der weltweit rund 1700 Mitarbeiter. Die erste Testo-Wärmebildkamera kam Anfang 2008 auf den Markt und traf exakt den Nerv der Zeit.

Eine weitere bedeutende Produktinnovation ist das elektronische Rußzahlmessgerät „testo 308“. Wurde die Rußbelastung von Abgasen seit rund 100 Jahren manuell bestimmt, was sehr zeitaufwändig ist und häufig zu Fehlern führt, lässt sie sich jetzt mit „testo 308“ automatisch ermitteln – digital und auf die Nachkommastelle genau. Damit weiß der Schornsteinfeger, ohne schätzen zu müssen, über die Rußbelastung der Abgase Bescheid.

Mit dem gleichen Innovationsgeist ist aus einem Forschungs- und Technologieprojekt, das die Mitarbeiter angestoßen haben, der einzigartige Frittieröl-Tester „testo 265“ hervorgegangen. Mit ihm lässt sich binnen weniger Sekunden die Güte des Frittierfettes beurteilen, was die Arbeit in Großküchen, aber auch die

von Lebensmittelkontrolleuren erheblich erleichtert. Damit ist die Testo AG der bedeutendste Hersteller tragbarer Frittieröl-Messgeräte.

Automobilzulieferer

Von Anfang an setzte die Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH (580 Beschäftigte) auf den Werkstoff Metall – und wurde innerhalb weniger Jahre einer der weltweit größten Hersteller von Metall-Katalysatorträgern. Mit der Entwicklung des „turbulenten Katalysators“ hat das global agierende Unternehmen aus den nordrhein-westfälischen Lohmar Erfolgsgeschichte geschrieben: Eine patentierte, S-förmige Wicklung hauchdünner, strukturierter Metallfolien bewirkt Turbulenzen des Abgasstroms und steigert damit die Wirksamkeit um ein Vielfaches. Gleichzeitig wird das Bauteil kleiner, leichter, kostengünstiger und arbeitet mit geringerem Druckverlust als herkömmliche Konstruktionen. Somit spart es Treibstoff und senkt den Kohlendioxid-Ausstoß.

Auf dem Bild zu sehen (von links): Helmut Hass, Geschäftsführer der INNEO Solutions GmbH und Sieger der Kategorie Innovationsklima; Harro Höfliger, Unternehmensgründer der Harro Höfliger Verpackungsmaschinen GmbH und Innovator des Jahres 2009; Frank Keuling, Geschäftsführer der PROFAS GmbH & Co. KG und Sieger in der Kategorie Innovationsmarkeing; TOP 100-Studienleiter Prof. Dr. Nikolaus Franke; Moderatorin Judith Rakers sowie TOP 100-Mentor Lothar Spät (Foto: Compamedia GmbH).



Zellen mit begrenztem Entwicklungspotential Gliedmaßen bilden sich nach

Dresdner Wissenschaftler eröffnen mit ihrer Studie zur Regeneration von Gliedmaßen beim Salamander Axolotl völlig neue Perspektiven für die Regenerative Medizin: Wachsen Gliedmaßen nach, entwickeln sich diese nicht aus pluripotenten Alleskönnern, sondern aus Zellen, die – ähnlich wie beim Säugetier – in ihrer Entwicklungsfähigkeit eingeschränkt sind.

Der mexikanische Schwanzlurch Axolotl (*Ambystoma mexicanum*) hat eine erstaunliche Fähigkeit, die uns Menschen verloren gegangen ist: ihm wachsen Gliedmaßen, Organe und sogar Teile des Gehirns vollständig und funktionstüchtig nach. Bisher wurde angenommen, dass sich während der Regeneration Gewebe von Gliedmaßen in pluripotente Alleskönner-Zellen zurückentwickeln und aus diesen sich dann alle Zellen neu bilden. In ihrer Studie, die in der Juli-Ausgabe von Nature erschien, rollte Prof. Dr. Elly Tanaka vom DFGForschungszentrum für Regenerative Therapien Dresden (CRTD) die Frage nach der Entwicklungsfähigkeit der

Zellen neu auf und machte dabei die erstaunliche Entdeckung, dass jedes Gewebe Vorläuferzellen mit beschränktem Potential produziert. Die Studie ist gemeinsam mit dem Max-Planck-Institut für Molekulare Zellbiologie und Genetik in Dresden sowie dem Institut für Anatomie an der Medizinischen Fakultät der TU Dresden entstanden.

Nach einer Verletzung bildet sich über der Wunde beim Axolotl eine Zone von undifferenzierten Vorläuferzellen, auch Blastema genannt. Vorangegangene Studien sehen das Blastema als eine homogene Ansammlung eines Zelltyps, der die Fähigkeit besitzt, sich in alle anderen Zelltypen zu entwickeln. Jetzt wandte man eine neue Methode an, um dieser Annahme auf den Grund zu gehen: Zellen von verschiedenen Teilen des Körpers vom Axolotl, die mit Green Fluorescent Protein (GFP) angefärbt waren, wurden in denselben Teil nicht angefärbter Tiere transplantiert, um jedes Gewebe grün zu markieren. Damit konnte die Entwicklung der Gewebezellen von Epidermis (Oberhaut), Dermis (Lederhaut), Muskeln, Knorpel und Schwann-Zellen (isolieren Nervenzellen mit einer Art Hülle) nachverfolgt werden. Auch ist es zum ersten Mal gelungen, das GFP in das Genom des Axolotls einzubringen und damit im Detail das Schicksal einzelner Zellen und Gewebe nachverfolgen zu können.

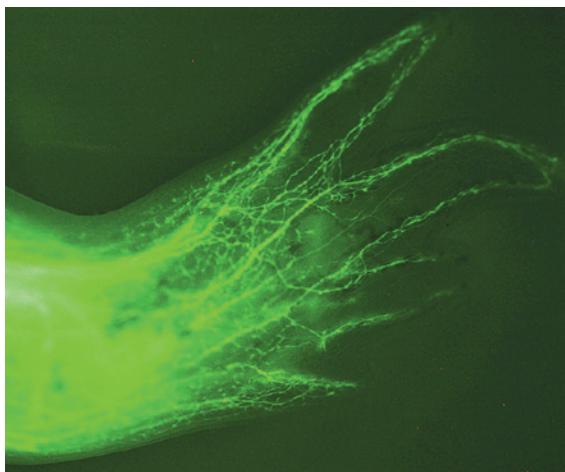
Das Ergebnis der Untersuchungen bricht mit den bisherigen Vorstellungen von Regeneration. Die Zellen entwickeln sich nicht in ein pluripotentes Stadium zurück und behalten eine starke Erinnerung an ihre Herkunft. Das Blastema ist demzufolge ein heterogener Pool von Vorläuferzellen mit begrenztem Entwicklungspotential. Im Detail zeigen die Ergebnisse: Hautgewebe produziert bei der Regeneration zwar Knorpel und Sehnen, aber keine Muskelzellen oder Schwann-Zellen. Knorpel bil-

det kein Muskelgewebe, sondern meistens wieder Knorpel. Muskel hingegen entwickelt kein Knorpel- oder Epidermisgewebe sondern beschränkt sich hauptsächlich oder exklusiv auf die Bildung von Muskel. Die meisten Zellen sind somit auf ihre eigene Gewebeidentität beschränkt, wobei das Hautgewebe das flexibelste von allen ist.

Für sich regenerierendes Gewebe ist es essentiell zu wissen, an welcher Position in den Gliedmaßen die einzelnen Zellen gehören. In der vorliegenden Studie wurde auch untersucht, ob Blastema-Zellen von verschiedenen Geweben dieselben molekularen und zellulären Eigenschaften bezüglich dieser Positions-Identität besitzen. Erstaunlich: Die Positions-Identität ist ein spezifisches Merkmal von Zelltypen des Blastemas. Blastema-Zellen, die aus dem Knorpel abgeleitet werden, behalten Ihre Positions-Identität, wissen also genau wohin sie im neuen Glied gehören. Hingegen Zellen, die aus Schwann-Zellen entstehen, behalten diese Identität nicht. Für weitere Studien im Bereich der Regeneration heißt das, dass man jedes einzelne Gewebe beobachten muss, um Aspekte der Blastema zu studieren.

Die Ergebnisse dieser Studie haben wichtige Auswirkungen auf die zukünftige Forschung im Bereich der regenerativen Medizin. Es wird klar, dass das komplexe Phänomen der Regeneration ohne komplette Zurückentwicklung der Zellen in ein pluripotentes Stadium erreicht werden kann. „Die Zellen im Regenerationswunder Axolotl verhalten sich offenbar ähnlich wie Zellen in Säugetieren und sind nicht so verschieden von unseren“, so Elly Tanaka. Dennoch bilden die Zellen beim Salamander ein vollständiges Glied, d.h. dass die Zellen eine Art Reprogrammierung durchlaufen müssen, selbst wenn sie nicht in das früheste pluripotente Stadium zurück kehren.

Regeneriertes Glied des Axolotl mit GFP (green fluorescent protein) angefärbten Schwann Zellen, die sich um die Nervenzellen wickeln. Nur Zellen um die Nervenfasern herum sind grün (Abb.: Martin Kragl / CRTD).



Visual Computing mit „BioBrowser“ Aus Moleküldaten 3D-Modelle

Forscher des Geschäftsbereichs Visual Computing von Fraunhofer Austria in Graz haben in einem Projekt der DFG die Software „Bio-Browser“ entwickelt. Sie errechnet voll-automatisch aus den Forschungsdaten der Molekularbiologen die 3D-Modelle von kompliziert aufgebauten Proteinen und stellt sie auf Knopfdruck hochqualitativ und interaktiv dar.

Die Forscher können das Molekül drehen und aus allen Winkeln betrachten, beliebig vergrößern sowie bestimmte Bereiche auswählen. Die Darstellung bleibt immer gestochen scharf. Der Nutzer kann zwischen den wichtigsten Darstellungstypen wechseln.

Die visualisierten Moleküle können sehr groß und kompliziert sein - häufig bestehen sie aus 50 000 und mehr Atomen. „Bei der Untersuchung von Molekülen entsteht eine riesige unüberschaubare Datenflut. BioBrowser verwandelt diese Daten in anschauliche Bilder und macht die Verbindung zwischen unterschiedlichen Molekülen sichtbar“, fasst Dr. Eva Eggeling, Leiterin des Geschäfts-

bereichs Visual Computing, zusammen.

„Wir möchten jedem Molekularbiologen die kostenlose Möglichkeit bieten, seine Forschungssimulationen mittels unserer Software Bio-Browser zu visualisieren“, sagt Eggeling. Auf Anfrage erhalten interessierte Forscher einen Downloadlink und können das Programm direkt nutzen. Zudem können sie mit den Mitarbeitern in Graz einen Termin vereinbaren, um die Proteine auf einer großen 3D-Projektionswand studieren zu können. Die Grazer Forscher hoffen, der Molekularbiologie und Medizinentwicklung hierdurch neue Impulse zu geben. Momentan arbeiten sie daran, die Bedienoberfläche zu erweitern und zu verbessern. Mit dem Feedback der ersten wissenschaftlichen Nutzer überprüfen die Grazer, ob sie weitere Funktionen ergänzen müssen.

Das Angebot richtet sich in erster Linie an österreichische Wissenschaftler, kann jedoch auch weltweit genutzt werden. Interessierte Wissenschaftler können unter visual.computing@fraunhofer.at oder +43(0)316/873-5410 mit den Fraunhofer Austria-Forschern in Kontakt treten.

Termine für die Nutzung dieser Projektionswand sind auf Anfrage erhältlich.



Krebs:

Mechanismen und Möglichkeiten

- Wissenschaftler der Universität Heidelberg haben den Zell-Signalfaktor SCAI (suppressor of cancer cell invasion) entdeckt, der in Melanom- und Brustkrebs-Zellkulturen die Ausbreitung von Tumorzellen hemmt. War der Faktor in seiner Funktion gestört, konnten sich die Krebszellen effektiver fortbewegen, der erste Schritt zur Ausbildung von **Metastasen**.
- Das **Prostatakarzinom** wächst meistens hormonabhängig, stimuliert durch Testosteron. Das in kleinen Mengen auch von der Prostata produzierte Östrogen fungiert als Gegenspieler und damit Tumor-hemmend. Oft sind diese hormonabhängigen Signalwege aber gestört. Forscher vom Universitätsklinikum Göttingen haben ein Phyto-Östrogen namens Tectorigenin aus dem Liliengewächs *Belamcanda chinensis* identifiziert, das an die Zelloberfläche der Krebszellen bindet und die Östrogen-Signalwege wiederherstellen kann.
- Forscher im Deutschen Krebsforschungszentrum untersuchten das Erbgut von Kindern mit **bösartigen Hirntumoren**, und entdeckten molekulare Marker, die eine Prognose ermöglichten. So konnte die Intensität der Therapie und der unvermeidbaren Nebenwirkungen Patienten-individuell angepasst werden.
- Wissenschaftler des Deutschen Krebsforschungszentrums haben gezeigt, dass eine gezielte Freisetzung von **zellulärem Eisen** zum Absterben von bisher resistenten T-Zell-Lymphomzellen führt. Der Anstieg an freiem, ungebundenem Eisen führt in Krebszellen mit erhöhter Teilungsrate zu oxidativen Stress, während gesunde Zellen diese Behandlung aufgrund ihres niedrigeren Metabolismus überstehen.
- Forscher aus Seoul (Süd-Korea) haben die Basis für einen 4-fach-Wirkstoff entwickelt: **magnetische Eisenoxid-Nanopartikel**, an denen ein Fluoreszenzfarbstoff, RNA-Schnipsel sowie ein spezielles Peptid angeknüpft sind. Das Peptid erkennt die Krebszellen, die RNA-Schnipsel schalten spezielle Krebszellgene stumm, die Magnetpartikel sind das Kontrastmittel für die Kernspintomographie und der Fluoreszenzfarbstoff ermöglicht eine mikroskopische Bildgebung.
- Ein Protein mit bislang unbekannter Funktion, das in **Prostatakrebszellen** massenhaft hergestellt wird, haben Bochumer Biologen als Rezeptor hOR 51 E2 für ein Stoffwechselprodukt des Testosterons (Riechrezeptor für Veilchenduft) identifiziert. Dieser kann der Zelle auf einem neu entdeckten Signalweg das Kommando geben, die Zellteilung zu stoppen.
- Die Chemotherapie mit **5-Fluorouracil (5FU)** gehört zur Standardbehandlung von Darmkrebs, 5FU wird statt Thymidin in die DNA eingebaut. Forscher der Universität Basel zeigten nun, dass das Enzym Thymidin DNA Glykosylase (TDG), das normalerweise für die Reparatur von DNA-Schäden verantwortlich ist, durch zu viele 5FU-Schäden überlastet wird, wodurch es zu unvollständiger Reparatur mit Zelltod kommt.

Trendbarometer Förderungen

- Über eine Förderung in Höhe von rund 4 Millionen Euro in drei Jahren aus Landes- und EU-Mitteln für das Projekt „**agrohort**“ freut sich die Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn. Auf rund 140 Hektar untersucht das :agrohort-Projekt moderne Formen des Gartenbaus und landwirtschaftliche Anbaumethoden der Zukunft. Einen Schwerpunkt bildet dabei der Übergang von der Freilandkultur über den teilgeschützten Anbau (Rainoutshelter und Vegetationshalle) hin zum licht- und energieoptimierten Gewächshaus. Der erste Spatenstich für das Projekt war am 21. August.
- Solarzellen und Leuchtdioden der nächsten Generation werden die Uni Duisburg-Essen und die Aixtron AG in den kommenden drei Jahren entwickeln. Für ihr Projekt „**NaSol**“ (Halbleiter-Nanodrähte für Solarzellen und Leuchtdioden) erhalten die Kooperationspartner vom nordrhein-westfälischen Innovationsministerium 2,2 Millionen Euro.
- Geo- und Materialwissenschaftler des GeoZentrums Nordbayern der Universität Erlangen-Nürnberg freuen sich über die Bewilligung einer neuen Gerätekombination. Mithilfe dieser Apparatur, die sich aus einem **UP193FX Argon Fluoride Fast Excimer Laser Ablation System** und einem Quadrupol-Massenspektrometer zusammensetzt, ist es möglich, Spurenelemente präzise, punktuell und zerstörungsfrei in verschiedenen Materialien, wie Kristallen, Gesteinen, Keramiken oder Stahl, zu analysieren. Die Kosten des Systems von insgesamt 615 000 Euro tragen DFG und Uni.
- Bayer Technology Services hat zusammen mit Lanxess, der TU Dortmund, der Uni Bonn sowie Buss SMS Canzler ein gemeinsames, vom BMBF gefördertes Forschungsprojekt zur Herstellung von **Synthesekautschuk** gestartet. Im Rahmen des Projektes sollen erhebliche Energie- und Ressourceneinsparungen bei der Produktion von Synthesekautschuken erreicht werden, die in der Reifen-, Fahrzeug-, Bau- und Pharmaindustrie Anwendung finden. Dabei soll durch die interdisziplinäre Vernetzung mit deutschen Forschungspartnern auch ein weltweit führendes Kompetenzzentrum etabliert werden. Das Forschungsprojekt hat ein Volumen von rund zehn Millionen Euro und läuft über drei Jahre.
- Koordiniert vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP startete zum 1. Juli ein Forschungsverbund mit insgesamt 14 Teilprojekten, um die stoffliche Nutzung von Biomasse in Form von **Biopolymeren** weiter voranzubringen. Das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz unterstützt den Verbund in den kommenden drei Jahren mit 2,6 Millionen Euro.
- Die Stiftung Mercator fördert mit 840 000 Euro ein einzigartiges internationales Forschungsprojekt des Potsdam-Instituts für Klimafolgenforschung (PIK) zur Modellierung **zukünftiger Energiesysteme**. Dabei werden politische Handlungsoptionen für die Entwicklung kohlenstoffarmer Energiesysteme untersucht.

21,3 Millionen € für Synthetische Mikrobiologie Marburg weltweites Zentrum

Synthetische Biologie ist ein stopaktuelles Forschungsfeld (siehe dazu auch den Artikel auf den Seiten M52-M53). Dementsprechend wird es gefördert. Die Ergebnisse in der zweiten Wettbewerbsrunde des hessischen Forschungsförderungsprogramms „LOEWE – Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz“ bedeuten jetzt für die Philipps-Universität Marburg: Sie ist zusammen mit der Max-Planck-Gesellschaft, vertreten durch das Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie (MPI), mit dem LOEWE-Zentrum „Synthetische Mikrobiologie“ erfolgreich. Erwarteter Geldsegen: 21,3 Millionen Euro über drei Jahre.

Die Philipps-Universität Marburg und das Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie verfügen bereits jetzt über einen der größten Schwerpunkte mikrobiologischer Forschung in Deutschland. Durch das Zusammenwirken von 26 existierenden Gruppen und durch die Gründung weiterer Arbeitsgruppen sowie einer Graduate School kann nun die Entwicklung des neuen Forschungsfeldes noch stärker vorangetrieben und in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft auf Dauer ein international einzigartiges Zentrum aufgebaut werden. Die wissenschaftliche Koordination des LOEWE-Zentrums für Synthetische Mikrobiologie verantworten Prof. Dr. Lotte Sogaard-Andersen, die Direktorin im Max Planck Institut für terrestrische Mikrobiologie und Professorin im Fachbereich Biologie ist, und der Marburger Physik-Professor Dr. Bruno Eckhardt.

Stimuliert durch technologische Neuentwicklungen hat sich die neue wissenschaftliche Disziplin der „Synthetischen Biologie“ entwickelt. In diesem Feld geht die Forschung über den Schritt der Veränderung einzelner Gene, Proteine oder Proteinkomplexe hinaus und strebt das

gezielte Neudesign von biologischen Einheiten an. Die Synthetische Biologie entwickelt sich derzeit besonders rasch in der Mikrobiologie, da Mikroorganismen eine vergleichsweise geringe Komplexität aufweisen. Mikroorganismen sind omnipräsent, und ihre Anwesenheit ist Voraussetzung für Leben auf unserem Planeten, aber sie sind auch Verursacher vieler Krankheiten.

Dies und ihre breite biotechnologische Nutzbarkeit erklärt das große Forschungsinteresse an dieser Organismengruppe. Die „Synthetische Mikrobiologie“ integriert als stark interdisziplinäres Fachgebiet die Bereiche mikrobielle Biochemie, Strukturbiologie, Molekularbiologie, vergleichende Genomanalyse, Ökologie sowie mathematische Modellierung und Simulation biologischer Systeme und Bioinformatik.

Das LOEWE-Zentrum hat zwei übergeordnete Ziele: Zum einen sollen unter Einbeziehung von synthetischen und analytischen Forschungsansätzen die bisher eher statischen Komponenten und Funktionsanalysen von mikrobiellen Zellen hin zu einem quantitativen, dynamischen, theoretisch modellierbaren Funktionsverständnis weiter entwickelt werden. Zum anderen soll das innovative Ziel verfolgt werden, über rationales Design neue Funktionseinheiten zu synthetisieren, zu kombinieren und in den Funktionsapparat der Zelle zu integrieren, um Mikroorganismen mit neuen Eigenschaften und Anwendungspotenzial herzustellen.

Die bereits vorhandenen Kompetenzen sollen im Rahmen des LOEWE-Zentrums mit drei neuen Professuren, vier Nachwuchsgruppen und einer gemeinsam genutzten Infrastruktur verstärkt und in einem neuen Gebäude untergebracht werden. Ein strukturiertes Promotionsprogramm und Programme zur Förderung von Chancengleichheit runden die interdisziplinären Forschungsaktivitäten ab.

Konzentrierte Erfahrung aus Betriebs- und Ausbildungsaufgabenstellungen

Wolfgang Hasenpusch: *Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz*; 664 Seiten; Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Bad Saulgau 2009; ISBN 978-3-87480-247-5; 98,00 Euro.

Mit dem Buch „Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz“, 664 Seiten stark, legte CLB-Stammautor Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch aus Hanau eine Zusammenfassung über einen der wichtigsten Bereiche des Arbeitslebens in voller Breite vor.

Die Verantwortlichen für Arbeitsschutz und Sicherheit sind heute gerade in kleineren und mittleren Unternehmen angesichts der ständig erweiterten gesetzlichen Vorgaben, untergesetzlichen Regelwerke, verbandsinternen Selbstverpflichtungen sowie unternehmensinternen Organisationsstrukturen sowie auch der Vernetzung mit Umwelt, Betrieb und Logistik derart überfordert, dass externer Rat und Informationsaustausch in immer stärkerem Maße existenziell notwendig werden. Die Zielsetzung von „Null Unfällen“ und „Null Berufserkrankungen“ ist nur durch eine professionelle präventive und kommunikative Strategie zur Arbeitssicherheit und zum Gesundheitsschutz erreichbar.

Schon 1996 führte der Gesetzgeber mit dem Arbeitsschutzgesetz auch in Deutschland die Gefährdungsbeurteilung ein, die letztlich noch durch die Gefahrstoffverordnung ab 2005 präzisiert wurde. Allein mit diesem zentralen Sicherheits-Instrument, das auf die unterschiedlichen Betriebe, Lager, Technika und Laboratorien verantwortungsvoll und weitsichtig anzupassen ist, sind die Betreiber dieser Einrichtungen schon oft überfordert.

Unterweisungen sind nach modernen nachhaltigen Methoden über die verschiedenen Bereiche der Arbeitssicherheit und des Gesundheitsschutzes durchzuführen. Sicherheitsdatenblätter, Resultate von Gefährdungsbeurteilungen, Substitutions-Prüfungen, Betriebsanweisungen nach Betriebssicherheits-, Biostoff- und Gefahrstoffverordnung, Betriebsvorschriften, Arbeitsanweisungen, Qualitätsanforderungen, Gesundheits-Checks und deren Befunde, Beratungen, Freigabe- und Erlaubnisscheine sind sorgfältig zu erstellen und zu archivieren. Toxikologische und medizinische Unterweisungen bedürfen in den meisten Fällen eine fachkundige Begleitung durch Toxikologen oder/ und Arbeitsmediziner.

Viele Arbeitsschützer verstehen sich als bloße Kümmerer, bekleiden mitunter sogar noch weitere Aufgaben und werden damit ihrer verantwortungsvollen und weitreichenden Aufgabe als Arbeitsschützer, ob Fachkraft oder Beauftragter, nicht in vollem Umfang gerecht. Überwachungen bleiben unvollständig, bestenfalls in Formalprüfungen stecken. Neben einer ethisch getriebenen Verantwortung bestehen die Grundpflichten zur Arbeitssicherheit und zum Gesundheitsschutz aus der

- Überwachungspflicht zur Einhaltung aller Regelungen und Grundsätze

- Hinwirkungspflicht auf primär technische Umweltschutzmaßnahmen sowie organisatorische und personenbezogene Verbesserungen

- Unterweisungen der Beschäftigten und Berichte an die Vorgesetzten sowie der

- eigenen Weiterbildung und ständigen Kompetenzerweiterung.

Unternehmen tun gut daran, besonders ihre Arbeitsschützer in jeglicher Hinsicht zu unterstützen, zu motivieren und zu qualifizieren.

Zur Gesundheitsvorsorge gehören auch vor- und nachsorgende situationskundige Beratungen, ein aktiver psychologischer Dienst, Aufklärungskampagnen über Gesundheitsgefahren, wie Rauchen, Alkohol- und Drogenmissbrauch, Über- und Unterforderung, effiziente Personalführung und spezielle Mitarbeiterbetreuung, Motivation zu Sport und sozialem Engagement und vieles mehr.

Bau- und Abrissarbeiten, Umorganisationen, neue Projekte und Change-Management fordern besonders umsichtige Planungen zur Arbeitssicherheit sowie zum Gesundheitsschutz, denn gerade bei Veränderungsprozessen steigen die Unfall- und Verlustrisiken entsprechend an.

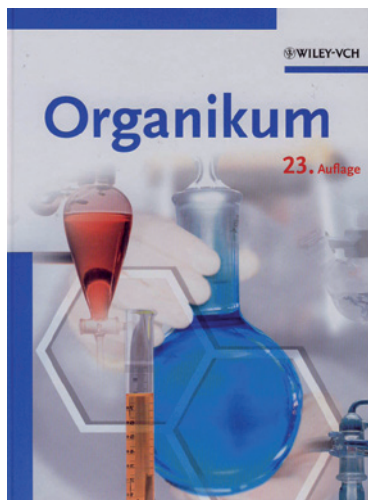
Nur wenige Unternehmen, selbst wenn sie normgerecht zertifiziert sind, können sich hier einer perfekten Erfüllung aller Aufgaben rühmen. Aber erst dann haben sie das nachhaltige Ziel von „Null Unfällen“ und „Null Berufsbedingte Krankheiten“ erreicht.

Die hiermit angesprochenen Aufgaben aus Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz werden in dem Buch von Wolfgang Hasenpusch kompetent, ausführlich und anschaulich dargestellt. Das Buch hat sowohl praxiorientierten Nachschlage- wie auch Lehr-Charakter, kein Wunder: Hasenpusch leitete viele Jahre mehrere sehr anspruchsvolle Betriebe in Sao Paulo/ Brasilien sowie in Hanau, analysierte eine Reihe interner und externer Unfälle und Explosionen und publizierte über brennende arbeitsschutztechnische Risiken in mehreren Zeitschriften. Seit einigen Jahrzehnten ist der Diplom-Chemiker als Gutachter vor Gericht, Dozent an den Schulen der BG Chemie, am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, bei Proadis (Höchst), Fraport, Frankfurt, Universität Siegen sowie in Prüfungsausschüssen der IHK gefragt.

Bei Evonik Degussa GmbH obliegt ihm derzeit die Weiterbildung in Bereichen des Arbeits- und Umweltschutzes und des Gefahrstoff-Managements. In entsprechenden Gremien ist er national und international tätig. *RK*



Das „Organikum“ – ein wertbeständiges Standardwerk für Praktika in Organischer Chemie



Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum; 23., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage unter Mitwirkung von 21 Autoren; 861 Seiten; Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2009, ISBN 978-3-527-32292-3; 69,00 Euro.

Mit dem *Organikum* steht für die praktische Ausbildung in Organischer Chemie seit 1962 ein Lehr- und Arbeitsbuch zur Verfügung, das sich an Fach- und Hochschulen und in Laboratorien der chemischen und pharmazeutischen Industrie vielfach bewährt hat. Die sieben Abschnitte der Neuauflage beinhalten auch die

erforderlichen theoretischen Grundlagen, zahlreiche Literaturhinweise und insgesamt 215 Tabellen:

A Einführung in die Laboratoriumstechnik – einschließlich Trennverfahren (wie chromatographische Methoden) und Bestimmung physikalischer Eigenschaften unter Anwendung spektroskopischer Methoden (mit Poster als Beilage)

B Organisch-chemische Literatur und Protokollführung

C Einige allgemeine Grundlagen – wie Klassifizierung und zeitlicher Ablauf organisch-chemischer Reaktionen, Energie-Änderungen, Säure-Base-Reaktionen, Substituenten-Effekte, Stereoisomerie und Schutzgruppen

D Organisch präparativer Teil – mit 500 Seiten in 9 Kapiteln mit 170 Tabellen naturgemäß das umfangreichste Gebiet

E Identifizierung organischer Substanzen, beispielsweise von Aminen, von Kohlenhydraten, von Carbonsäuren und von Alkoholen durch Herstellung charakteristischer Derivate

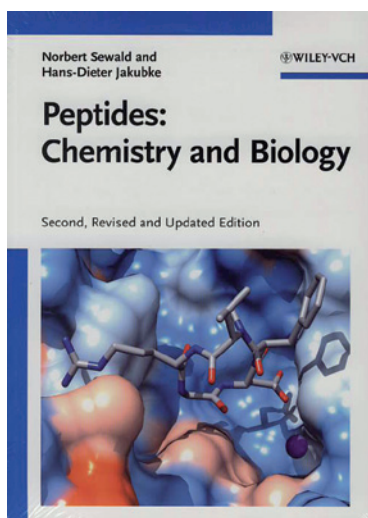
F Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (alphabetisch)

G Eigenschaften gefährlicher Stoffe – ergänzt durch jeweils 2 Seiten über Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor sowie zur Bezeichnung der besonderen Gefahren (R-Sätze) und der Sicherheitsratschläge (S-Sätze).

Hervorzuheben sind auch das umfangreiche Register und die im präparativen Teil nach *Allgemeinen Arbeitsvorschriften* angeordneten Tabellen, die eine Vielzahl an Angaben zu den Ausgangsverbindungen einer Synthese, zu den Reaktionsprodukten und deren physikalischen Konstanten sowie zur Ausbeute enthalten. Beispiele hierfür sind die „Katalytische Hydrierung der C-C Mehrfachbindung“, die „Veresterung von Carbonsäuren“ und die „Synthese von Azofarbstoffen“. Neben umfangreichen Zusammenstellungen der Reaktionstypen findet man auch Angaben über die Bedeutung und die technische Verwendung zahlreicher Verbindungen, wie Ester und Epoxide.

Das neue „Organikum“ ist nicht nur als empfehlenswertes Praktikumssbuch von großem Nutzen, sondern auch als Nachschlagewerk und sollte in den eingangs genannten Bereichen weite Verwendung finden. *Dr. Dieter Holzner*

Peptide im weitesten Sinne : „Schlüsselsubstanzen“ für neue Erkenntnisse und Anwendungen



Norbert Sewald, Hans-Dieter Jakubke: Peptides: Chemistry and Biology; 578 Seiten; 2., überarbeitete und aktualisierte Auflage; Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2009; ISBN 978-3-527-31867-4; 99,00 Euro.

Der ständig zunehmenden Bedeutung von Peptiden, Proteinen, Peptid-Konjugaten, Pseudopeptiden und Peptidomimetica gerecht werdend bietet die vorliegende, 10 Kapitel und ein Glossar umfassende Neuauflage einen umfassenden Überblick über Strukturen, Synthese, physiologische Funktionen und Anwendungen dieser Verbindungen als Arzneimittel-Wirkstoffe, in der medizinischen Diagnostik

und in der Pharma- und Proteom-Forschung.

Bereits die Einführung (Kap. 1 und 2.2, die Nomenklatur betreffend) zeigt die Erfolge sowie die aktuellen Aufgabenstellungen auf, die durch die Zusammenarbeit von Biologen, Biochemikern, Pharmakologen, Medizinwissenschaftlern, Biophysikern und Bioinformatikern gelöst werden. In Kapi-

tel 2 werden die chemischen und strukturellen Grundlagen beschrieben. Kapitel 3 „Biologie von Peptiden“ umfaßt die Biosynthese, biologische Funktionen von Peptiden und die wichtigsten Familien biologisch aktiver Peptide und Proteine. Die Kapitel 4 bis 8 haben das große Feld der Synthese und des Designs der oben bezeichneten Verbindungen zum Gegenstand. Kapitel 9 „Anwendung von Peptiden und Proteinen“ beinhaltet sowohl die unterschiedlichen Verfahren zur industriellen Herstellung dieser Verbindungen als auch die wichtigsten diagnostischen und therapeutischen Anwendungen derartiger Wirkstoffe, wie bei Stoffwechselkrankheiten, Herz-Kreislauf-Krankheiten und Störungen des Immunsystems.

Gebührenden Raum nimmt auch die Beschreibung der gentechnologischen Herstellung rekombinanter Pharmaproteine (Tab. 9.2 und 9.4) ein, einschließlich Peptid-basierter Impfstoffe und monoklonaler Antikörper. Das neu aufgenommene Kapitel 10 beschreibt die Verwendung von Peptiden in der Proteom-Forschung

Der Nutzen dieses empfehlenswerten Werkes als Lehrbuch und Monographie wird noch durch 154 Übungsaufgaben sowie 2159 Hinweise auf Übersichtsartikel und Originalveröffentlichungen erhöht.. *Dr. Dieter Holzner*

Weltneuheit: Pirani-Vakuumsensor VSP 3000 für die Chemie.

Der erste Pirani-Sensor (Messbereich bis 10^{-3} mbar) mit hoher Chemiebeständigkeit und mechanischer Robustheit. Der neue VSP 3000 von VACUUBRAND bietet eine bei Feinvakuumsensoren bisher unerreichte Korrosionsbeständigkeit. Er ist insbesondere für den Einsatz im chemischen Labor und in der Verfahrenstechnik konzipiert.

Das Messelement ist für chemische Anwendungen keramikumhüllt, ein eingebettetes Referenzelement sorgt für gute Temperaturstabilität. Weitere medienberührte Bauteile sind aus hochwertigen Kunststoffen gefertigt. Technologisch innovativ ist die hohe Gasstoß-Unempfindlichkeit: für den sonst freiliegenden empfindlichen Messdraht bildet die Keramikumhüllung eine schützende Stabilitätshülle. Der neue Sensor ist einzigartig in der Feinvakuummessung und bereits zum Patent angemeldet.

VACUUBRAND bietet nun das Vakuummessgerät DCP 3000 mit dem neuen Pirani-Sensor VSP 3000 für den Messbereich bis 10^{-3} mbar an. Der Anschluss des neuen Sensors an bereits eingesetzte Geräte DCP 3000 und Vakuum-Controller CVC 3000 mit serienmäßigem kapazitivem Sensor als Erstsensoren ermöglicht zudem den leichten Ausbau zum Kombimes- bzw. Regelgerät. Der Vorteil einer Kombina-

tion von Pirani- und kapazitivem Sensor ist eine optimale Messgenauigkeit über den gesamten Messbereich von Atmosphäre bis 10^{-3} mbar mit automatischer Bereichsumschaltung. Hier werden übersichtliches Display und die hervorragende chemische Beständigkeit der Sensoren auf ideale Weise verbunden.

Bis zu je vier externe Sensoren der Typen VSP 3000 und VSK 3000 lassen sich an das Vakuum-Messgerät DCP 3000 anschließen, so kann an mehreren Messstellen gleichzeitig gemessen werden. Mit Kleinflanschanschluss KF DN 16 am Sensorgehäuse und einschraubbarer Schlaucholive für Schläuche DN 6 bis DN 10 ist der Sensor leicht in vorhandene Vakuumanlagen integrierbar. Die Bussteuerung VACUU-BUS™ erlaubt zudem die Verlängerung des Sensorkabels auf bis zu 30 m für die Messung direkt am Prozess.

Der Vakuum-Controller CVC 3000 kann mit seiner Funktionalität der 2-Punkt-Ventilregelung erweitert bis in den Feinvakuumbereich genutzt werden. Weitere Informationen auf www.vacuubrand.com.

Leistungsmerkmale:

- neuartiger, robuster Kunststoff/Keramik-Druckaufnehmer VSP 3000 mit hoher chemischer Beständigkeit
- Messbereich von Atmosphären-

druck bis zum Feinvakuum (10^{-3} mbar) durch Pirani-Messprinzip (Wärmeleitung)

- das Meßgerät ermöglicht den Anschluß von bis zu je vier Sensoren der Typen VSK 3000 (Atm. bis 0.1 mbar) und VSP 3000 (Atm. bis 10^{-3} mbar)

• spritzwassergeschützter Vakuum-Sensor, auch für raue Umgebungsbedingungen

• die Kombination aus Controller CVC 3000, Vakuumsensor VSP 3000 und Vakuumventil VV-B ermöglicht ein geregeltes Feinvakuum.



VACUUBRAND GMBH + CO KG
 Alfred-Zippe-Str. 4
 97877 Wertheim
 Tel.: +49 9342 808-0
 Fax: +49 9342 808-450
 E-Mail: info@vacuubrand.de
 Web: www.vacuubrand.com

Modellreihe BZ-8000 Kompaktes Fluoreszenz-Mikroskop

Kompakte Fluoreszenz-Mikroskop der Modellreihe BZ-8000 von Keyence verfügen über

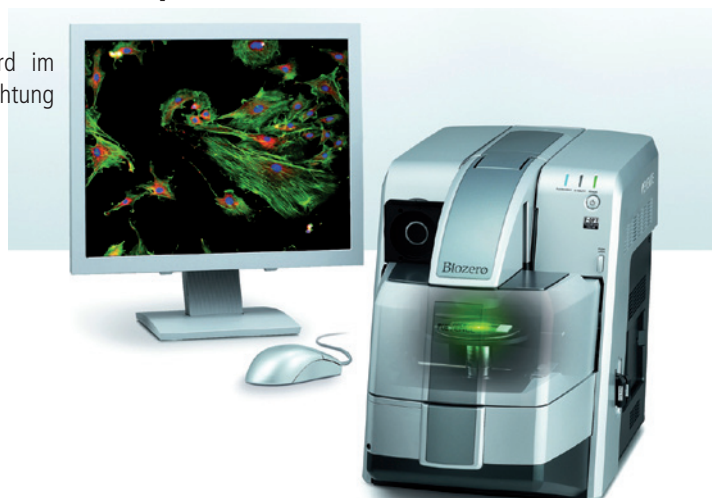
- „F-OPT“-Struktur (Patent angemeldet)
- Vollfokussierung/Bildzusammensetzungsfunktion
- Mehrpunkt-Zeitraffer-Software
- Erweiterte Unschärfereduktion
- 3D-Analyse in Echtzeit.

Kameraeinstellungen lassen sich mit einem Klick optimieren.

Dank einfachster Handhabung, der Fähigkeit zur Erstellung von Bildern in höchster Qualität sowie der exzellenten Portabilität und den übrigen Eigenschaften (z.B. Keine Dunkelkammer erforderlich) setzt das Modell

BZ-8000 einen neuen Standard im Bereich der Fluoreszenz-Betrachtung (siehe auch Seiten M50-M51).

Keyence Deutschland GmbH
 Katharina Schenk
 Siemensstr. 1
 63263 Neu-Isenburg
 Telefon: 06102/3689-256
 Telefax: 06102/3689-100
 Email: k.schenk@keyence.de
www.keyence.de



Biozero

Neuer Mikrowellen Feuchte-/Feststoffbestimmer für den Wasser- und Abwasserbereich



Das Mikrowellen-Trocknungssystem SMART System 5 der Fa. CEM benutzt Mikrowellenenergie zum Bestimmen des Feuchte-/Feststoffgehaltes von einer Vielzahl unterschiedlichster Materialien wie z. B. Schlämme (Belebtschlamm, Klärschlamm, o. ä.) und Trübstoffe im Wasser (TSS). Das Resultat: Was früher Stunden brauchte, wird jetzt in wenigen Minuten (typischerweise 1 - 2 min.) erreicht.

Die Trocknung mit dem SMART System 5 erfolgt ohne Verkrustung der Probe und ist bis zu 100 mal schneller als in einem konventionellen Trocknungsofen. Realisiert wird dieser enorme Zeitgewinn durch die volle Integration einer Analysenwaage, kontinuierliche Temperaturregelung der Probe, ausgeklügelte Steuerungstechnik für ein homogenes Mikrowellenfeld und einer mikroprozessorgesteuerten Regel- und Auswerteeinheit in das Mikrowellentrocknungssystem SMART 5.

Die schnelle Analyse erlaubt es dem Anwender sofort in den laufende Betrieb der Abwasserreinigung einzugreifen, um somit Kosten zu sparen. So wird beispielsweise die Bestimmung der gelösten Feststoffe im Wasser mit der Softwareunterstützung des Smart durchgeführt. Dabei wird 1 l der Wasserprobe abgenutscht und das Filterblatt mit den anhaftenden Feststoffen binnen einer Minute im Smart

getrocknet. Der prozentuale Anteil der gelösten Feststoffe wird automatisch vom Smart errechnet und angezeigt.

Das SMART 5 trocknet die Probe mittels fokussierter Mikrowelle auf der eingebauten Waage als direkte Meßmethode (ohne langwierige Kalibrierung). Dabei ermittelt das Analysensystem während des Trocknungsprozesses permanent den Gewichtsverlust und regelt die Trocknungsenergie am Endpunkt herunter. Eine optimale Luftstromführung beschleunigt das Trocknen von Proben, indem der Wasserdampf rasch abgeführt wird. Ein Verbrennen oder Zersetzen der Probe wird durch die Temperaturregelung verhindert. Das SMART 5 wurde für die Prozeßkontrolle konstruiert – die Bedienung ist einfach und durch eine deutschsprachige Software zudem äußerst komfortabel.

Mehr zur Mikrowellenchemie siehe Seite M54.

CEM GmbH

Carl-Friedrich-Gauß-Str. 9

47475 Kamp-Lintfort

Tel. + 49 28 42 - 96 44 24

Fax + 49 28 42 - 96 44 26

Mobil + 49 1 72 - 2 55 34 68

web: www.cem.de

Universal-Mischreaktor, Bio-Reaktor, Klein-Fermenter

Es gibt einen Baukasten von 500 ml – 20 Liter für Misch- oder Sterilisationsversuche. Er ist kompatibel mit den bewährten GLS 80-Weithalsflaschen von Schott Duran.

- Weithals-Rundbodenglasflaschen GLS 80
- Arbeiten unter Vakuum oder mit einem Heizpilz.
- Doppelwandige Glasflaschen mit Heiz- oder Kühlmantel
- für Thermostatanschluß als Bioreaktor
- Kleinfärmenter mit Mehrhalsgewin-

deanschlüssen und Wärmetauscher/ Kühlschleife aus Glas

- autoklavierbar

Zubehör (kompatibel):

- Probenahme mit Luerventil/ Septumanschluß
- Glasrührer (Anker/Propeller)
- KombiVac Rührverschluß
- Gaseinleitung
- Steriler Druckausgleich
- Temperaturmeßung
- Tropftrichter mit Dosierventil
- Schlauchanschlußsysteme von 1,6 – 12 mm

Gäßner Glastechnik GmbH

Haderunstraße 4

81375 München

Telefon (089) 1577640

Telefax (089) 154701

e-mail: info@ggm-glastechnik.de

www.ggm-glastechnik.de



CLB – Memory

Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,

Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

August/September 2009

5-Euro-Business-Wettbewerb

Erster Platz für „Kleines Leuchtlabor“

Zwei Absolventen der Universität Regensburg waren im Rahmen des 5-Euro-Business-Wettbewerbs für Existenzgründer erfolgreich. Mit ihrer Geschäftsidee, einem Leuchtlabor-Set, mit dem Schulklassen und interessierte Hobbyforscher leuchtende Bakterien züchten können, setzten sich die beiden gegen eine harte Konkurrenz durch.

Der Wettbewerb wurde vom Bildungswerk der Bayerischen Wirtschaft e.V., der High-Tech-Offensive Bayern, dem GründerRegio M e.V. und dem bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst getragen. Die beiden Diplom-Biologen Silvia Schmid und Bastian Herzog

vom Lehrstuhl für Mikrobiologie an der Universität Regensburg konnten dabei den ersten Platz erringen. Die Idee für das „Kleine Leuchtlabor“ kam Silvia Schmid und Bastian Herzog bei einem Versuch in ihrem Biologie-Studium bei Prof. Dr. Reinhard Wirth.

Mithilfe des „Kleinen Leuchtlabors“ können Schulkinder und Hobbyforscher viel über Bakterien lernen, über den richtigen – sterilen – Umgang mit ihnen und über mögliche Anwendungsgebiete. So setzt man Leuchtbakterien zum Beispiel in der Industrie ein, um Aussagen zur Wasserqualität treffen zu können. Denn wenn Bakterien ihre Leuchtkraft einbüßen, ist zu vermuten, dass das Wasser mit Schadstoffen belastet ist. Das



Foto oben:
Silvia Schmid und
Bastian Herzog.

Foto links:
Anschauliches
Lernen: ein Bild
aus Leuchtbak-
terien.



„Kleine Leuchtlabor“ bietet somit gerade für Wissbegierige der jüngeren Altersstufen eine gute Möglichkeit zum anschaulichen Lernen.

Mit dem Gewinn des 5-Euro-Business-Wettbewerbs haben Silvia Schmid und Bastian Herzog einen weiteren wichtigen Schritt hin zur Vermarktung ihrer Geschäftsidee gemacht. Eine der wesentlichen Zielsetzungen des Wettbewerbs ist es, Studierende zu motivieren, sich mit dem Thema Existenzgründung auseinander zu setzen. Studierende und junge Absolventen können dabei in einer zugleich realen und spielerischen Situation erste Praxiserfahrungen sammeln und damit ihre beruflichen Perspektiven erweitern.

Mikroskopie in Forschung und Lehre

Fluoreszenzmikroskopie mit integriertem Dunkelraum

Mikroskopische Untersuchungen waren bisher häufig das Werk spezialisierter Anwender, um möglichst alle Einstellungen optimal zu nutzen. Dies beschränkt dann vor allem an den Computergesteuerten oder –unterstützten Systemen den Kreis der Anwender. Des Weiteren war es meist nötig, alle Anwender in einer längeren Einweisung mit dem Mikroskop und dessen Einstellungsmöglichkeiten vertraut zu machen.

An einen Einsatz dieser Mikroskope im Lehrbereich von

Universitäten z.B. während Spezialpraktika oder in der neu eingeführten Bachelor-Arbeit war meist nicht zu denken, auch wegen der begrenzten Zeit.

Mikroskope der Firma Keyence können dem Anwender dort Möglichkeiten bieten, die in der Form sonst kaum möglich sind.

Der Fachbereich Biologie der Universität Bielefeld setzt seit länger schon erfolgreich das Fluoreszenzmikroskop der BZ-Reihe in Forschung und Lehre ein. Dabei lobt Dr. Heimann die einfache und intuitive Bedienung so wie die Möglichkeit, das Fluoreszenzmikroskop mobil einzusetzen (siehe Abb. 1). Die spezielle Bauart des Mikroskops mit seinem vibrationsgedämpften Gehäuse und dem integrierten Dunkelraum macht einen solchen „mobilen“ Einsatz auch erst möglich.

Mit dem Fluoreszenzmikroskop sei es, so Heimann, möglich Studenten des Bachelor- und des Masterstudiums in etwa 15 Minuten einzuweisen und anschließend weitestgehend selbstständig arbeiten zu lassen. Dabei finden nicht selten die in den Kursen gemachten Fotos ihren Weg in Bachelor- und Masterarbeiten. In den Abbildungen 2-3 sind einige dieser Beispiele zu sehen.

Eines der aktuellen Forschungsprojekte ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Einfriermethoden auf die Vitalität einer Eizelle. Dazu werden Eizellen unter verschiedenen Bedingungen eingefroren, gelagert und wieder aufgetaut. Im Anschluss daran werden die Eizellen auf ihre „Vitalität“ untersucht. Die Wissenschaftler in Bielefeld interessieren sich zum Beispiel für den Aufbau und die Funk-

tion des Spindelapparates. Eine Beschädigung oder Fehlfunktion des Spindelapparates kann dazu führen, dass diese Zellen nicht mehr in der Lage sind sich zu teilen oder es beim Teilungsprozess zu Fehlverteilungen der Chromosomen kommt. Eizellen die einen solchen Defekt aufweisen wären für die Reproduktionsmedizin unbrauchbar. Die Optimierung und das Verständnis des Einfrierungsprozesses können somit zu einer verbesserten Rate an lebens- und teilungsfähigen Eizellen und damit zu einer erhöhten Erfolgsrate bei künstlichen Befruchtungen führen.

In den Abbildungen 4 und 5 sind einige der Färbungen zu sehen, die zur Untersuchung des Spindelapparates herangezogen werden. Die Bielefelder Wissenschaftler sind in diesem Zusammenhang auch von der Einfachheit und Qualität der 3D Darstellung des Fluoreszenzmikroskops überzeugt. Es erlaubt ihnen sehr schnell und einfach einen Blick in den räumlichen Aufbau.

Alles in allem hat sich der Einsatz dieses Mikroskops in Forschung und Lehre bestens bewährt. Wissenschaftler wie Studenten möchten die Vorteile dieses Mikroskops nicht mehr missen.

Katharina Schenk

Dieser Artikel wurde unterstützt von Keyence Deutschland GmbH (siehe auch S. 365 „Neue Produkte“).

Abb.1: mobiler Aufbau des BZ-8000. Das Fluoreszenzmikroskop steht mit Monitor, Computer und Beamer auf einem Rollwagen und kann so sehr einfach in jedes Labor oder Praktikum gestellt werden.



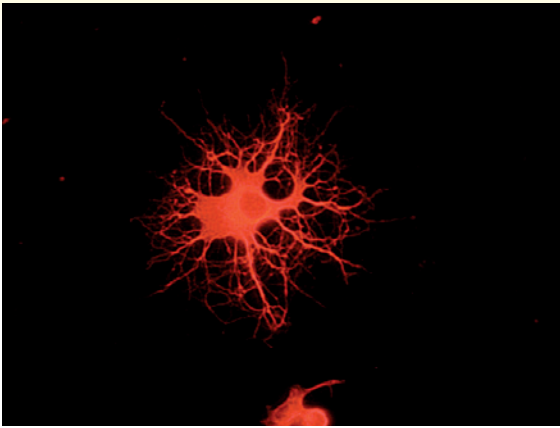


Abb. 2 Aufnahme aus dem Studentenkurs. Anfärbung mit Beta-Tubulin zur Darstellung der Neuronendifferenzierung.

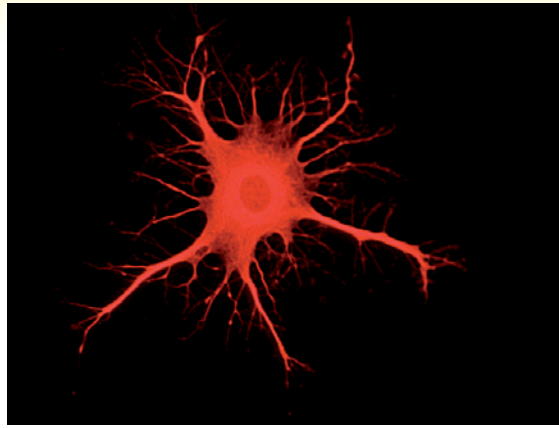


Abb. 3 Aufnahme aus dem Studentenkurs. Anfärbung mit Beta-Tubulin zur Darstellung der Neuronendifferenzierung.

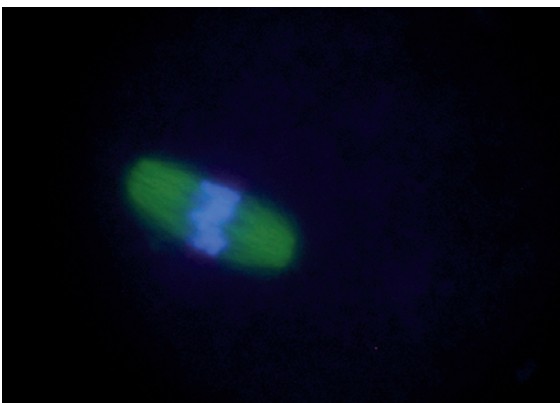


Abb. 4: Maus-Oocyte. Der Spindleapparat wurde GFP, die Chromosomen mit DAPI markiert.

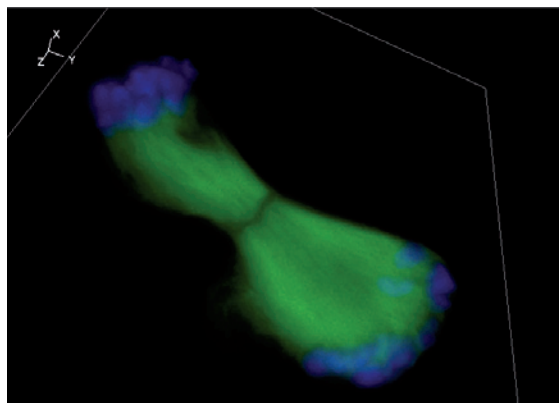


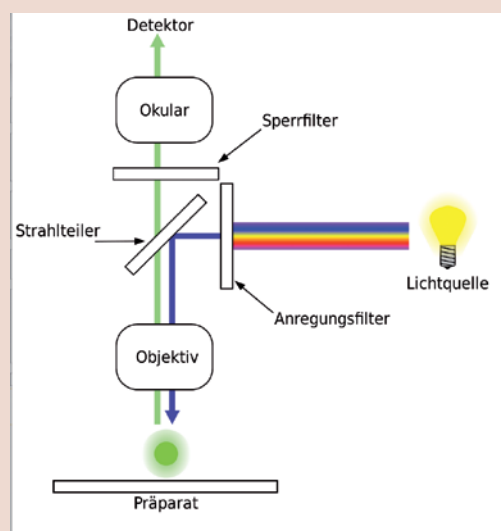
Abb. 5: 3D Darstellung einer 2-fach Färbung. Die Spindel wurde GFP und die Chromosomen DAPI markiert.

Prinzip der Fluoreszenzmikroskopie

Dass Strukturen unter dem Mikroskop eine Leuchterscheinung zeigen, wenn diese mit kurzwelligem Licht bestrahlt werden, wurde erstmals 1904 von August Köhler beobachtet. Die Fluoreszenzmikroskopie wurde aus dieser Beobachtung abgeleitet und bei der Firma Carl Zeiss von August Köhler und Henry Siedentopf entwickelt und ihre Anwendung als „Lumineszenzmikroskopie“ am 4. April 1908 von A. Köhler erstmals der Öffentlichkeit anlässlich eines Mikroskopiekurses vorgestellt. Ab etwa 1908 wurden bei Carl Zeiss die ersten Mikroskope zur Anregung von Fluorochromen entwickelt.

Die Grundlagen der Fluoreszenzmikroskopie: Im zu untersuchenden Präparat befinden sich fluoreszierende Stoffe (Fluorochrome), die mit Licht einer bestimmten Wellenlänge zum Leuchten angeregt werden. Die so angeregten Fluorochrome emittieren Licht, welches durch die Stokesverschiebung in der Regel langwelliger als das anregende Licht ist (wichtige Ausnahme: 2-Photonenanregung mit einem Near-Infrared-(NIR)-fs-Laser). Anregungs- und Emissionslicht können im selben Strahlengang optisch getrennt werden, und die Größe der zu untersuchenden Objekte kann aufgrund ihres Eigenleuchtens bei ausreichend hohem Kontrast weit unter der Auflösungsgrenze eines Lichtmikroskopes liegen.

Der Grundaufbau der meisten Fluoreszenzmikroskope entspricht dem eines Auflichtmikroskopes. Das zu beobachtende Objekt wird dabei nicht durchstrahlt, sondern durch das Objektiv beleuchtet. Als Lichtquellen werden in der Regel Quecksilberdampflampen oder Laser eingesetzt. Quecksilberdampflampen emittieren Licht über das gesamte sichtbare Spektrum sowie im ultravioletten Bereich. Die für die Anregung des Fluoreszenzfarbstoffes notwendige Wellenlänge wird mit optischen Filtern isoliert und auf das Objekt geleitet. Das emittierte, in der Regel längerwellige Fluoreszenzlicht wird durch das Objektiv gesammelt. Im Strahlengang befindliche Farbteiler trennen anschließend das Fluoreszenzlicht vom anregenden Licht und leiten es in das Okular des Mikroskopes, auf eine Fotokamera oder auf einen elektronischen Verstärker.



Positionspapier von DFG, acatech und Leopoldina zu Synthetischer Biologie

Dialog suchen – großes Potenzial nutzen

Das neue Forschungsfeld „Synthetische Biologie“ eröffnet mittelfristig ein großes Potenzial, durch neuartige gentechnische Methoden unter Einbeziehung ingenieurwissenschaftlicher Prinzipien neue Impfstoffe und Medikamente, aber auch Kraftstoffe und Neue Materialien zu entwickeln. Für Erfolg und Akzeptanz der neuen Technologie ist ein frühzeitiger Dialog mit der Öffentlichkeit über naturwissenschaftliche, rechtliche, wirtschaftliche, aber auch ethische Fragen entscheidend. Mit einem gemeinsamen Positionspapier zu den Chancen und Risiken der Synthetischen Biologie möchten die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), acatech, die Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, und die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, Nationale Akademie der Wissenschaften, diesen Dialog nun anstoßen; hier eine gekürzte Wiedergabe der Zusammenfassung und Empfehlungen des Positionspapiers.

Das spezifische Merkmal der Synthetischen Biologie ist, dass sie biologische Systeme wesentlich verändert und gegebenenfalls mit chemisch synthetisierten Komponenten zu neuen Einheiten kombiniert. Dabei können Eigenschaften entstehen, wie sie in natürlich vorkommenden Organismen bisher nicht bekannt sind. Die Synthetische Biologie steht für ein Forschungs- und Anwendungsgebiet, das sich nicht strikt von den herkömmlichen gentechnischen und biotechnologischen Verfahren unterscheidet und deshalb als eine Weiterentwicklung dieser Disziplinen und der damit verfolgten Ziele verstanden werden kann. Die vorliegende Stellungnahme behandelt im ersten Teil ausgewählte grundlagenorientierte Gebiete der Synthetischen Biologie:

- Die technologischen Fortschritte bei der Synthese und Analyse von Nucleinsäuren. Durch sie werden nicht nur die Verfahren der rekombinanten Gentechnik erleichtert, sondern auch erhebliche Fortschritte bei der Gentherapie eröffnet.

- Die Konstruktion von Minimalzellen mit synthetisch hergestellten oder genetisch verkleinerten Genomen mit dem Ziel, eine kleinste lebensfähige Einheit zu gewinnen. Derartige Zellen sind unter definierten Laborbedingungen lebensfähig, haben jedoch eingeschränkte Fähigkeiten, sich an natürlichen Standorten zu vermehren.

- Die Synthese von Protozellen mit Merkmalen lebender Zellen. Es ist beabsichtigt, sie langfristig – ebenso wie die Minimalzellen – als „Chassis“ für die Herstellung von Substanzen einzusetzen.

- Die Produktion neuer Biomoleküle durch baukastenartiges Zusammenfügen einzelner Stoffwechselfunktionen. Diese können aus verschiedensten genetischen Spenderorganismen stammen.

- Die Konstruktion regulatorischer Schaltkreise, die auf externe Reize reagieren. Diese erlauben es, komplexe biologische oder synthetische Prozesse zu steuern.

- Die Konzeption „orthogonaler Systeme“. Dabei werden modifizierte zelluläre Zellmaschinerien eingesetzt, um beispielsweise neuartige Biopolymere zu erzeugen.

Ökonomie

Die ökonomische Bedeutung der Synthetischen Biologie lässt sich derzeit zwar noch nicht präzise abschätzen; es sind jedoch bereits marktnahe Produkte erkennbar, die sowohl für die industrielle Verwertung als auch den gesellschaftlichen Nutzen vielversprechende Perspektiven bieten. Der Katalog umfasst Medikamente, Nucleinsäure-Vakzine, neuartige Verfahren zur Gentherapie, umwelt- und

ressourcenschonende Fein- und Industriechemikalien, Biobrennstoffe sowie neue Werkstoffe wie polymere Verbindungen.

Wissenschaftsrahmen

Die wissenschaftlichen Rahmenbedingungen für die Synthetische Biologie in Deutschland werden als günstig eingeschätzt. Es gibt sowohl auf europäischer als auch nationaler Ebene erste Förderprogramme, die diese Disziplinen gezielt berücksichtigen. Durch die Überlappung mit konventionell biotechnologischen und molekularbiologischen Vorhaben werden Projekte der Synthetischen Biologie auch in anderen Themenschwerpunkten gefördert. Grundlegende Infrastrukturen sind vorhanden oder in existierenden Forschungszentren ausbaufähig. Eine positive Ausgangssituation wird in der Stärke der Fachrichtungen Chemie und Mikrobiologie gesehen. Die interdisziplinäre Ausrichtung der Synthetischen Biologie erfordert ein abgestimmtes Ausbildungskonzept für Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftler sowie Ingenieurinnen und Ingenieure.

Risiken

Ähnlich wie bei der Gentechnik, aber auch der konventionellen Züchtung treten bei der Synthetischen Biologie Risiken in Bezug auf biologische Sicherheit (Biosafety) oder in Bezug auf Missbrauchsmöglichkeiten (Biosecurity) auf. Es ist noch eine offene Frage, ob die Risiken der Synthetischen Biologie anders gelagert oder in ihrer Größenordnung anders einzuschätzen sind als die Risiken der bisherigen Genforschung. Zunächst ist davon auszugehen, dass die bestehenden Regelungen und Regulierungen ausreichen, um diese Risiken zu vermeiden oder abzumildern. Wichtig ist aber eine gesellschaftliche Begleitforschung, die frühzeitig neue Risiken erkennen hilft, damit mög-

liche Fehlentwicklungen von vornherein vermieden werden können.

Ethik

Weil sich bei einigen Anwendungen die Grenzen zwischen Lebendigem und Technisch-Konstruiertem verwischen, hat dies in der Öffentlichkeit zu der Besorgnis geführt, dass hier der Mensch ethische Grenzen überschreite. Dabei wird argumentiert, dass die Identität des Lebendigen leide, wenn neuartiges Leben geschaffen werde, und dass sich der Mensch durch solche Eingriffe zum Schöpfer aufspiele. Dem wird entgegengehalten, dass eine Beeinflussung der natürlichen Evolution keineswegs grundsätzlich ethisch unzulässig sei und auch nicht den Respekt vor dem Leben schmälern müsse. Mit der Anwendung der Synthetischen Biologie sind zudem erhebliche Nutzenpotenziale verbunden, wie etwa für die Medizin oder den Umweltschutz. Aus ethischer Sicht bedarf es einer angemessenen Beurteilung und Abwägung gegen mögliche Risiken der Synthetischen Biologie.

Resümee und Empfehlungen

Als Resümee der vorliegenden Stellungnahme werden folgende Empfehlungen gegeben:

1. Die Synthetische Biologie stellt eine konsequente Weiterentwicklung bestehender Methoden der molekularen Biologie dar und besitzt ein großes Innovationspotenzial, von dem sowohl die Grundlagenforschung als auch die industrielle Anwendung profitieren werden. Da sich die anwendungsbezogenen Projekte vorwiegend noch auf konzeptionellen Ebenen bewegen, sollte die Grundlagenforschung gestärkt und zukünftig bei der Planung wissenschaftlicher Förderprogramme Berücksichtigung finden.
2. Der Erfolg der Synthetischen Biologie wird maßgeblich davon abhängen, inwieweit es gelingen wird, die verschiedensten Disziplinen in Forschungszentren und Forschungsverbänden zusammenzuführen und Infrastrukturen zu bündeln. Darüber hinaus sollten

angehende junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler im Rahmen des Bachelor-, Master- und Graduiertenstudiums mit der Thematik vertraut gemacht und durch Öffnung neuer beruflicher Perspektiven auf das Fachgebiet vorbereitet werden.

3. Bei der ökonomischen Verwertung der Synthetischen Biologie ist zu beachten, dass diese nicht nur von einer starken, im internationalen Wettbewerb konkurrenzfähigen Forschung abhängt, sondern dass auch die rechtlichen und die gesellschaftlichen Rahmenbedingungen mitbestimmend für den Erfolg oder Misserfolg dieser neuen Technologie sind. Für eine wirtschaftlich erfolgreiche Verwertung der neuen Technologie sowie für ihre gesellschaftliche Akzeptanz ist eine frühzeitige Begleitforschung zu den Chancen und Risiken sinnvoll. Dabei gilt es, das technische Design sozialverträglich auszuloten, um eine Verstärkung der Chancen und eine Minderung der Risiken herbeizuführen. Die wirtschaftliche Verwertung der im Rahmen der Synthetischen Biologie entwickelten Verfahren und Produkte sollte prinzipiell dem gleichen patentrechtlichen Schutz unterliegen, der auch für die herkömmlichen rekombinanten Genprodukte oder Genfragmente gilt. Minimalzellen und Protozoen sollten urheberrechtlich geschützt werden können (am besten durch Patente), um einen wirtschaftlichen Anreiz für Investitionen in neue Techniken zu geben.
4. Bezüglich der biologischen Sicherheit (Biosafety) und des Missbrauchsrisikos (Biosecurity) sind die bestehenden Gesetze in Deutschland nach dem heutigen Forschungsstand ausreichend. Aufgrund der dynamischen und vielfältigen Entwicklungen wird jedoch empfohlen,
 - die Zentrale Kommission für die Biologische Sicherheit (ZKBS) zu beauftragen, ein wissenschaftliches Monitoring durchzuführen, um die aktuellen Entwicklungen

sachverständig und kritisch zu begleiten und

- für Freisetzungen und Handhabung in geschlossenen Systemen von Organismen der Synthetischen Biologie, die keinen Referenzorganismus in der Natur haben, klar definierte Kriterien zur Risikoabschätzung festzulegen.
- Zur Reduzierung des Missbrauchsrisikos wird vorgeschlagen,
- eine Kontaktstelle mit einer standardisierten Datenbank zur Überprüfung der DNA-Sequenzen einzurichten, an die sich Unternehmen bei fragwürdigen Bestellungen wenden können und
 - Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter im Rahmen von Unterweisungen nach der Gentechnik-Sicherheitsverordnung (GenTSV) über mögliche Missbrauchsrisiken der Synthetischen Biologie aufzuklären.
 - Sollten sich zusätzliche Regeln für die Risikobewertung, Überwachung und Kontrolle der Forschung und Anwendung der Synthetischen Biologie im Verlauf der Entwicklung als notwendig herausstellen, so wird empfohlen, diese in Form von international anerkannten Grundsätzen zu verfassen, die Vorbild für nationale Regelungen sein könnten.
5. Soweit bewährte Methoden der Technikfolgenbeurteilung und der Risikoanalyse nicht greifen oder bei den zu erwartenden Auswirkungen hohe Unsicherheiten herrschen, muss das Vorsorgeprinzip gelten. Außerdem ist es ratsam, durch die Schaffung geeigneter interdisziplinärer Diskussionsplattformen die Selbstkontrolle der Wissenschaft zu fördern. Für Fragen der ethischen Beurteilung von technisch konstruierten Lebensformen sollte möglichst zeitnah ein öffentlicher Dialog geführt werden.
- Das gesamte 40seitige Positionspapier ist erhältlich unter www.dfg.de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/2009/download/stellungnahme_synthetische_biologie.pdf

Mikrowellentechnik in der Chemie

Vorteilhaft für Analyse und Synthese

Mikrowellenunterstützte Analyseverfahren gewinnen sowohl in der Forschung wie auch in der Routineanalytik zunehmend an Bedeutung. Während „Mikrowellenaufschlüsse“ für die Elementbestimmung mittlerweile etabliert sind, wird nun die mikrowellenbeschleunigte Lösungsmittelextraktion vermehrt eingesetzt. Hauptsächlich findet diese vielseitige Extraktionstechnik im Mikrowellen-Extraktions-System MARS X der Firma CEM als Ersatzmethode für die Soxhletextraktion Verwendung.

Dabei können bestehende Extraktionsbedingungen wie etwa die Wahl des Lösungsmittels einfach auf die Mikrowellenextraktion hin übertragen werden. Erhebliche Vorteile dieser neuen Mikrowellentechnologie ergeben sich einerseits durch die drastische Zeitverkürzung infolge der Erhöhung der Extraktionstemperatur oberhalb des atmosphärischen Siedepunktes.

Andererseits ermöglicht die Mikrowellenextraktion eine enorme Steigerung des Probandurchsatzes durch die gleichzeitige Probenvorbereitung von bis zu 40 Proben auf einem Drehteller. Kein anderes auf dem Markt befindliches Extraktionssystem kann in kurzer Zeit derart viele Proben extrahieren!

Neben dem Zeitgewinn erfolgt ferner eine Kostenreduktion durch eine deutliche Minimierung des Lösungsmittels um den Faktor 10 - 20, was wiederum niedrigere Anschaffungs- & Entsorgungskosten zur Folge hat. Durch die Verwendung von wesentlich weniger Lösungsmittel kommt neben dem Aspekt des Arbeitsschutzes noch der Umweltschutzgedanke zum Tragen, da die Lösungsmittelexposition auf ein Minimum begrenzt wird. Hier kann beispielsweise auf Lösemittel mit dem R-Satz 40 verzichtet werden!

Typische Einsatzgebiete der mikrowellenbeschleunigten Lösemittel Extraktion:

- Herbizide, Pestizide, PCB, PAK, THP usw. gemäß US EPA 3546 aus Böden, Schlämmen, Sedimenten, Pflanzen, tierischem Gewebe
- PCDD und PCDF aus Schlamm, Flugaschen, Böden und Sedimenten
- Pflanzenschutzformulierungen sowie Rückstandsanalytik
- Extraktion von CKW's in tierischem Gewebe
- Extraktion von Fett aus Lebensmitteln
- Radioaktiv markierte Metabolite
- Extraktion von Kunststoffadditiven (Anti-Oxidantien, Weichmacher, Stabilisatoren) aus Kunststoff-Bauteilen
- Lösen von Wirkstoffen aus Pflastern und Dragees
- Lösen von Polymeren zur Molekulargewichtsbestimmung
- Spezieskomponenten und vieles mehr...

Die Mikrowellentechnik wird in der Chemie aber auch für Synthesezwecke genutzt. Hierzu gibt es eine Einladung zum **Anwenderkurs Mikrowellen-Synthese.**

Im Rahmen dieser Kurse werden die Teilnehmer in den theoretischen Grundlagen zur Synthese mit Mikrowellenunterstützung, insbesondere der Methodenentwicklung für Mikrowellen-Synthesen, geschult.

Datum: Montag, der 21. September 2009, 9.30 Uhr – 16.30 Uhr

Ort: Der Kurs findet statt an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für organische Chemie.

Nach einer Anmeldung senden wir Ihnen eine Wegbeschreibung sowie eine Hotелеmpfehlung in der Nähe des Veranstaltungsortes.

Die theoretischen Aspekte beinhalten eine Einführung in die mikrowellenaktivierte Synthese, den Einfluss von unterschiedlichen Lösemitteln im Mikrowellenfeld, die Erstellung von Synthesemethoden in der Mikrowelle sowie praktische Beispiele. Im Rahmen der praktischen Übungen in kleinen Gruppen können die Teilnehmer/innen die behandelten Grundlagen in der Praxis umsetzen. Das Ziel dieser Anwenderkurse ist das eigenständige Entwickeln von Synthesemethoden in der Mikrowelle.

Der Teilnehmerkreis richtet sich an Laboranten, Ingenieure, Chemiker, etc.

Der Kostenbeitrag für dieses eintägige Seminar beträgt 240,00 Euro zzgl. MWSt. und beinhaltet umfangreiche Seminarunterlagen, Pausensnacks sowie ein Mittagessen. Für Studenten, Diplomanden und Doktoranden gilt ein reduzierter Beitrag von 90,00 Euro zzgl. MWSt.

Dieser Artikel wurde unterstützt von CEM GmbH (siehe auch S. 366 „Neue Produkte“).

Teilnehmer eines Anwenderkurses Mikrowellen-Synthese (Foto: CEM).



Der Westerwald hält auch für Chemiestudenten Ziele bereit Siegener Chemiker im Zentrum der Keramik

Nach der Sommervorlesung „Technische Keramik“ (siehe CLB 06-2009, S. 208-215) an der Universität Siegen machten sich 20 fortgeschrittene Studenten der Chemie am 1. Juli auf den Weg ins Kannenbeckerland nach Höhr-Grenzhausen bei Koblenz.

In zwei Gruppen zeigten Dozenten der Fachhochschule für Keramik ihre Ausbildungs- und Forschungsräume, erörterten ihre Methoden und präsentierten die Vielzahl von Prüf-, Analysen- und Messgerätschaften, die auf für externe Auftragsuntersuchungen zur Verfügung stehen.

Ein weiterer Besuch galt dem benachbarten „Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik“, FGK, eine weitere Institution des Dachverbandes „Bildungs- und Forschungs-Zentrum Keramik“ in Höhr-Grenzhausen. Neben den sieben bestehenden Einrichtungen wird sich bald das „Feuerfest-Institut“ aus Bonn gesellen, dessen Bau direkt an das FGK angrenzen soll.

Dr. Jan Werner, anorganischer Chemiker aus Kiel und stellvertretender Geschäftsführer, veranschaulichte seine Projekte mit berechtigtem Stolz, denn für seine patentierte Substitution des im Kannenbeckerland traditionellen aber umweltschädlichen Salzglasierens durch Natriumhydroxid



Siegener Studenten und ihre Begleiter (ganz links: Prof. W. Hasenpusch) an der Fachhochschule für Keramik.

erhielt er einen beachtenswerten Umweltpreis, was im vergangenen Jahr auch durch die Presse ging.

Zukunftsreich für Laser-Applikationen dürfte auch die Entwicklung an YAG-Keramikgläsern im FGK sein, deren nanoskalige Ausgangstoffe in Mikroreaktoren unter Druck gefertigt werden.

Im mittlerweile weithin bekannten und 1982 eröffneten „Keramikmuseum Westerwald“ in Höhr-Grenzhausen präsentierte Monika Gass die modernen Museums-Konzeptionen, die sie seit acht Jahren begleitet. Nach einem Anbau vor zwei Jahren stehen 2500 m² Museumsfläche für traditionelle-, technische- und moderne Keramik-Exponate zur Verfügung, sowie auch Schulungs- und Vorräume. Alleine im Depot lagern noch 12 000 Keramiken aus allen Ländern und Zeiten dieser Erde.

Der Exkursionstag hatte gezeigt, wie dicht Anorganische Chemie und Keramik miteinander verwoben sind, wie innovativ keramische Werkstoffe sein können, und dass die Exkursion nach Höhr-Grenzhausen für die 20 Siegener Chemiestudenten diesen informativen Tag wert war. *WH*



Im Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik.

Metallurgie

Mehrere richtige Antworten pro Frage sind möglich.

1 Welchem metallurgischen Grundprozess ist das Seigen zuzuordnen?

- A Pyrometallurgie.
- B Hydrometallurgie.
- C Elektrometallurgie.
- D Pulvermetallurgie.
- E Sekundärmetallurgie.

2 Ein Verfahren der Hydrometallurgie ist die Flotation. Welchen Hilfsstoff nutzt dieses Verfahren?

- A Hexan.
- B Tensid.
- C Natronlauge.
- D Kaliumchlorid.
- E Schwefelsäure.

3 Das Bayer-Verfahren zur Aluminiumgewinnung beruht auf ...

- A der Zementation.
- B der Schmelzflusselektrolyse.
- C dem Zonenschmelzverfahren.
- D elektrolytischer Raffination.
- E der Feueraffination.

4 Warum verwenden Schmelzflusselektrolyseverfahren stets ein Salzgemisch?

- A Weil Gemische preiswerter sind als reine Salze.
- B Weil Salze nie rein vorliegen.
- C Weil Gemische die Reaktionstemperatur erniedrigen.
- D Um mehrere Stoffe gleichzeitig zu gewinnen.
- E Weil Gemische die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

5 Wer entwickelte die erste Elektrolysezelle zur Herstellung größerer Mengen von Magnesium aus geschmolzenem, wasserfreiem Magnesiumchlorid?

- A Joseph Black.
- B Humphry Davy.
- C Antoine Bussy.
- D Michael Faraday.
- E Robert Wilhelm Bunsen.

6 Welches Element bezeichnen Metallurgen als Erdmetall?

- A Eisen.
- B Cer.

- C Aluminium.
- D Scandium.
- E Magnesium.

7 Was ist ein Industriemetall?

- A Eisen.
- B Kupfer.
- C Blei.
- D Zink.
- E Aluminium.

8 Bringen Sie die Vorgänge des Arbeitsablaufs in einer auf Verarbeitung von Erzen ausgerichteten Hütte, gleich ob Eisen oder Nichteisenmetalle zu gewinnen sind, in die richtige Reihenfolge.

- A Chargieren, Erschmelzen, Schmelzebehandlung, Gattieren, Vergießen.
- B Erschmelzen, Chargieren, Schmelzebehandlung, Gattieren, Vergießen.
- C Gattieren, Chargieren, Erschmelzen, Schmelzebehandlung, Vergießen.
- D Erschmelzen, Chargieren, Schmelzebehandlung, Vergießen, Gattieren.
- E Erschmelzen, Gattieren, Schmelzebehandlung, Vergießen, Chargieren.

9 Welche Bedeutung hat Schwefelsäure bei der Zinkgewinnung?

- A Sie löst Zink aus dem Erz.
- B Sie entsteht beim Rösten von Zinkerzen an der Luft.
- C Zinksulfat wird im Verhüttungsprozess mit Wasser in Schwefelsäure und Zinkhydroxid gewandelt.
- D Sie reinigt gediegen abgebautes Zink.
- E Zink wird beim elektrolytischen Verfahren aus schwefelsaurer Lösung an einer Aluminiumkathode abgeschieden.

10 Welches Metall wird im Mond-Verfahren gereinigt?

- A Nickel.
- B Titan.
- C Wolfram.

- D Hafnium.
- E Molybdän.

11 Welches ist die technisch wichtigste Lithiumverbindung?

- A $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$
- B LiCl
- C LiAlH_4
- D LiF
- E Li_2CO_3

12 Wie wird Silber hauptsächlich gewonnen?

- A Aus Silberminen.
- B Als Nebenprodukt bei der Bleigewinnung.
- C Als Nebenprodukt bei der Kupferraffination.
- D Als Nebenprodukt bei der Goldgewinnung.
- E Als Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung.

13 Welcher Stoff ist ein III-V-Verbindungshalbleiter?

- A Indiumsulfid.
- B Silicium.
- C Indiumzinnoxid.
- D Indiumgalliumarsenid.
- E Siliciumcarbid.

14 Welches ist das nach Stahl heutzutage hauptsächlich produzierte Metall?

- A Kupfer.
- B Blei.
- C Magnesium.
- D Aluminium.
- E Zink.

Lösungen zu Seite M48 (CLB 7/2009):

1 A, D; 2 A, B, C, D, E; 3 B;
4 A, B, C, D, E; 5 B, D, E;
6 B, D; 7 A, D; 8 B; 9 A, C, E;
10 C; 11 A, B, C, D, E; 12 C;
13 A; 14 D, E; 15 B, C, E.

(Lösungen zu den Fragen hier finden Sie in CLB 09/2009 sowie auf www.clb.de)

Bezugsquellenverzeichnis

ANALYSEN

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

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

ARBEITSSCHUTZARTIKEL



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

CHEMIKALIEN



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

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

DEUTERIUMLAMPEN



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

DICHTUNGSSCHEIBEN AUS GUMMI MIT AUFVULKANISierter PTFE-FOLIE

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

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR



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

GEFRIERTROCKNER

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

GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN



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

HOHLKATHODENLAMPEN



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

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



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

KÜVETTEN

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

LABORCHEMIKALIEN



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

LABOREINRICHTUNGEN

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

LABORHILFSMITTEL



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

LABOR-SCHLÄUCHE UND -STOPFEN AUS GUMMI

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

LABORZENTRIFUGEN, KÜHLZENTRIFUGEN



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



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

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

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

Bezugsquellenverzeichnis

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, Speziallaser, Quarzgläser

PARTIKELANALYSE



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

PH-MESSGERÄTE



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

REINIGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS



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

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



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

STERILISATOREN

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

TEMPERATUR-MESSGERÄTE

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



TEMPERATUR-MESSGERÄTE



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

THERMOMETER

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



VAKUUMKONZENTRATOREN

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

CLB-Geschichte

Fortsetzung von Umschlagseite 3

Absorptions-Flammenphotometrie 53

grenze haben einen wesentlichen Einfluß auf diese Zahlen, die aber als Anhalt trotzdem nützlich sein können.

Tabelle 1
Nachweisgrenze in mg/l für die flammenphotometrischen Methoden

Element	Emission	Absorption
Ag	0,1—5	0,1—0,2
Au	30—200	1
Ba	0,05—3	10
Ca	0,02—0,5	1—2
Cd	0,5—5	1
Co	0,25—10	20
Cr	0,04	2—10
Cs	0,01	20
Cu	0,1—10	0,04—1
Fe	0,06—50	2—5
Hg	10—200	50
K	0,001—0,5	0,02—3
Mg	0,02—5	0,002—0,1
Mn	0,02—1	1—2
Na	0,0003—0,5	0,008—0,5
Ni	0,12—10	1—5
Pb	3	5—50
Pd	0,18—100	2
Pt	40	5—10
Rb	0,003	2
Rh	—	2
Sn	200	100
Sr	0,002—5	5—10
Tl	0,2	10
Zn	20	0,1—0,5

Man sieht, daß in vielen Fällen, z. B. bei Zink-, Gold-, Silber-, Kupfer- und Magnesiumanalysen, die Absorptionsmethode wesentlich bessere Nachweisgrenzen ergibt als die Emissionsmethode.

Ausblick

Die bis jetzt noch nicht allgemein bekannte Absorptions-Flammenphotometrie dürfte in der kommenden Zeit aus folgenden Gründen eine weitere Verbreitung finden:

- Die in der Literatur schon veröffentlichten Methoden werden auf Grund ihrer Vorzüge bekannter werden.
- Neue Anwendungsmöglichkeiten werden durch weitere Veröffentlichungen erschlossen werden.
- Es werden noch leistungsfähigere Meßgeräte zur Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen im Handel erscheinen, z. B. Geräte

54

mit Zweistrahlverfahren, mit Wechsellichtverfahren usw. Diese werden bessere Nachweisgrenzen erlauben.

- Man wird für weitere Elemente Hohlkathodenlampen entwickeln und so die Zahl der Elemente, die man mit dieser schnellen und zuverlässigen Methode analysieren kann, vergrößern.
- Die neueste Entwicklung der Lasertechnik (sehr lichtstarke Strahler mit extrem kleiner Linienbreite) wird auch der Absorptions-Flammenphotometrie zugute kommen, indem man die relativ lichtschwachen Hohlkathodenlampen teilweise durch Laser ersetzen wird.

Wird fortgesetzt.

Literatur: (1) C. T. J. Alkemade u. J. M. W. Milatz: Appl. Sci. Res. B. 4, 289 [1955]. — (2) dieselben: J. Optic. Soc. of Amer. 45, 583 [1955]. — (3) W. T. Ebeell u. J. A. T. Gidley: „Atomic-Absorption Spectrometry“, Oxford, London, New York und Paris 1961. — (4) R. Herrmann: diese Ztschr. 3, 408 [1952]. — (5) R. Herrmann: diese Ztschr. 4, 337 [1953]. — (6) R. Herrmann u. C. T. J. Alkemade: „Flammenphotometrie“ 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960. — (7) R. Herrmann: Optik 19, 422 [1961]. — (8) R. Herrmann u. J. P. Shelton u. A. Walsh: Spectrochim. Acta 8, 317 [1957]. — (9) W. Lang u. R. Herrmann: Optik 19, 208 [1962]. — (10) B. J. Russel: J. P. Shelton u. A. Walsh: Spectrochim. Acta 8, 317 [1957]. — (11) W. Schalknecht: „Die Flammenspektroskopie“, Stuttgart 1961. — (12) A. Walsh: Australian Patent 163, 656 [1955] (Anmeldung 17. 11. 1955). — (13) A. Walsh: Spectrochim. Acta 7, 108 [1955].

b) Die Verbrennungsprodukte in Flammen mit höheren Temperaturen haben eine höhere Steiggeschwindigkeit. Damit würden sich die zu messenden Atome nur kürzere Zeit im Meßvolumen aufhalten. Die in den heißeren Flammen unter sonst gleichen Bedingungen erzielbaren Atomkonzentrationen würden dadurch ungünstig beeinflusst werden.

Diese Gesichtspunkte gelten aber nicht für alle Elemente in gleicher Weise. Es gibt Elemente, wie z. B. Pt oder Au, die in Flammen mit niedriger Temperatur schwer verdampfen oder, wie Al-Verbindungen, schwer dissoziieren; oder andere Elemente, wie z. B. Ca, die in der Flamme schwer dissoziierbare Verbindungen bzw. Radikale, wie CaO, CaOH u. ä., mit den Flammgasen eingehen. Dann sind unter Umständen doch Flammen mit höheren Temperaturen empfehlenswert. Zerstäuber und Brenner müssen dann entsprechend anders gebaut sein.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß es oberhalb des Brenners eine von der angewandten Flamme und vom zu messenden Element und dessen Bindung abhängige optimale Beobachtungshöhe gibt, in der die Atomkonzentration am größten ist. Mißt man in zu geringen Höhen, d. h. kurz oberhalb der Brenneroberkante, so sind die Tröpfchen des Aerosols noch nicht genügend verdampft bzw. die Elemente in den Verbindungen noch nicht zu Atomen dissoziiert. Mißt man hingegen in zu großen Flammenhöhen, bekommt man wegen der dort un-

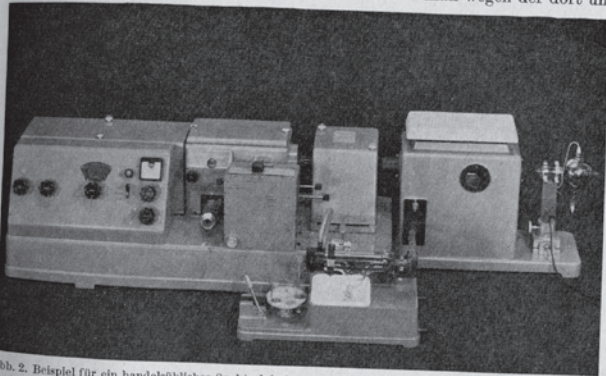


Abb. 2. Beispiel für ein handelsübliches Spektralphotometer mit Vorsatzgerät für die Ausführung flammenphotometrischer Absorptionsuntersuchungen (Hüger & Watts, London). Der Meßstrahl geht hier von rechts nach links. Rechts außen sieht man die Hohlkathodenlampe, nach links anschließend ein Gehäuse, in dem sich ein langgestreckter, wassergekühlter Brenner befindet. Im Vordergrund ein Probenwechseltisch und ein Aufhängefuß für das Kondensat. Hinter dem Zerstäuber eine Wechselvorrichtung für wahlweise Benützung von Flamme, Glimmlampe und Wasserstofflampe. Nach links schließt das handelsübliche Spektralphotometer (Hüger, „Uvispek“) an.

Temperaturen mit Emissionsmethoden nicht oder nur schlecht bestimmen kann.

2) Da sich praktisch alle Atome im Grundzustand befinden, haben Änderungen der Flammentemperatur und damit zusammenhängende Änderungen der Besetzung der einzelnen Anregungsstufen im Atom und ähnliche Faktoren auf den Absorptionsmeßwert keinen Einfluß. An die Güte der Temperaturkonstanz der Flamme und damit an die Konstanz der Gaszufuhr brauchen daher nicht so hohe Anforderungen gestellt zu werden.

3) Eine Reihe von Störungen, z. B. Störung der Flammentemperatur durch Lösungspartner, haben deshalb ebenfalls keinen Einfluß auf den Meßwert.

4) Die spektrale Bandbreite der Meßanordnung wird weitgehend durch die Linienbreite der Gasentladungslampen bzw. der Hohlkathodenlampen festgelegt. Man kann daher häufiger mit einfachen, breitbandigen Strahlungsfiltern statt mit Monochromatoren bzw. mit solchen geringeren Auflösungsvermögens arbeiten; die effektive spektrale Bandbreite der ganzen Meßanordnung bleibt trotzdem klein. Diese wird dann nämlich durch die natürliche Linienbreite der Lampe festgelegt, die viel kleiner ist, als man sie mit Monochromatoren erreichen kann. — In besonders günstigen Fällen, z. B. bei Verwendung einer Na-Dampflampe, kann man u. U. auf jede spektrale Zerlegung verzichten, weil hier praktische alle Intensitäten in der einen Linie vereinigt sind.

5) Absorptionsstörungen durch den Flammenuntergrund spielen wegen der eben genannten extrem kleinen effektiven spektralen Bandbreite ebenfalls keine Rolle. Störungen durch die Eigenstrahlung der Flamme (Bandenemission von OH u. ä.) können meist vernachlässigt werden, da die Strahlung der Hohlkathodenlampe stärker ist. Im übrigen lassen sich solche Störungen durch Modulation des Lichtes der Hohlkathodenlampe und Anwendung von abgestimmten Wechselstromverstärkern bzw. phasenempfindlichen Gleichrichtern beheben (1). — Eventuelle Störungen durch Emissionen der in Absorption zu messenden Atome kann man ebenfalls durch Modulation des Lichtes der Hohlkathodenlampe und Anwendung von abgestimmten Wechselstromverstärkern bzw. Gleichrichtern eliminieren.

6) Auch bei Messungen in der Nähe der unteren Nachweisgrenze hat man relativ hohe Lichtintensitäten, nämlich die der Lampe, zur Verfügung. Die Nachweisgrenzen werden daher durch das „Elektronenrauschen“ weniger beeinflusst als bei Emissionsuntersuchungen.

7) Die Konstanz der Meßwerte wird im wesentlichen durch die Stabilität der Lampenemission festgelegt. Diese läßt sich besser beherrschen als die recht kritische Temperaturkonstanz der Flamme bei einer Emissionsmethode.

b) Nachteile

1) Man ist auf das Vorhandensein geeigneter Gasentladungslampen oder Hohlkathodenlampen angewiesen. Diese gibt es aber nicht für alle Elemente.

ruhigeren Flamme stark schwankende und im übrigen auch noch geringere Absorptionen, letzteres bedingt durch Materialverluste (an die umgebende Luft) und bedingt durch Rekombinationen von Atomen zu Molekülbruchstücken und Molekülen in den oberen, kälteren Teilen der Flamme.

Man hat übrigens bis vor kurzem allgemein den Standpunkt vertreten, daß eine in der optischen Längsrichtung lang gezogene Flamme (Anwendung eines langen Schlitzbrenners o. ä. in Analogie zu langen Küvetten) günstig sei, weil dann der Absorptionsweg und damit die zu messende Absorption besonders groß sei. Dieser weitverbreiteten Meinung ist aber nach neueren Erkenntnissen (9) entgegenzuhalten, daß durch eine Verlängerung der Flamme unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere gleicher Aerosolzufuhr, die zur Verfügung stehenden Atome nur „verdünnt“ werden, die Gesamtaborption also nicht zunimmt. Im Gegenteil: die Anwendung langer Flammen führt zu Instabilität und stärkeren Schwankungen der Atomkonzentrationen, die das Meßergebnis beeinflussen. Günstiger ist daher die Verwendung kürzerer, aber besonders schmaler Flammen (kleine Abmessungen quer zur optischen Achse).

Monochromator und Filter. In günstig gelegenen Fällen oder bei geringeren Ansprüchen an die erzielbaren unteren Nachweisgrenzen kann man mit optischen Filtern auskommen (6). Bei Elementen mit einem Viellinienspektrum, z. B. Fe, Co u. a., und höheren Ansprüchen an gute untere Nachweisgrenzen wird man im allgemeinen Monochromatoren mit besserem Auflösungsvermögen und gutem Lichtleitwert verwenden müssen. Hierüber ist an anderer Stelle ausführlich berichtet worden. Zur Erläuterung dieser Forderung nach gutem Auflösungsvermögen beim Vorliegen eines Viellinienspektrums sei auf folgendes hingewiesen:

Da sich die Atome in Flammen vornehmlich im Grundzustand befinden, werden nur diejenigen Spektrallinien stärkere Absorptionseffekte zeigen, die Übergängen vom Grundzustand aus entsprechen, während alle Spektrallinien, die anderen Übergängen entsprechen, nicht merkbar absorbiert werden. Würde man nun bei einem Viellinienspektrum links und rechts neben einer Grundlinie andere Spektrallinien ohne merkbare Absorptionseffekte miterfassen, so würden die erzielbaren mittleren Absorptionen bzw. Extinktionen gegenüber der Grundlinienabsorption merklich reduziert werden. Das würde schlechtere untere Nachweisgrenzen zur Folge haben.

Vorteile und Nachteile der Absorptions-Flammenphotometrie

a) Vorteile:

1) Es werden die vielen Atome im Grundzustand gemessen, nicht jedoch die wenigen (bei Flammentemperaturen etwa 10^{-4} – 10^{-16}) zufällig gerade angeregten bzw. in den Grundzustand zurückfallenden Atome. Die Größe der Anregungsenergie spielt für die Absorption keine Rolle. Es können also wesentlich mehr Elemente erfaßt werden, auch solche, die man in Flammen mit niedrigen

2) Man muß beim Wechsel von einer Elementanalyse zur nächsten auch die Lampe wechseln (und einbrennen lassen). Das erschwert das Angeben von Mehrfach-Gleichzeit-Analysen (Quantometer, Leitlinienverfahren usw.).

3) Die unteren Nachweisgrenzen hängen bei dieser Methode, neben anderen Variablen, wesentlich von den verschiedenen großen Oszillatorenstärken der einzelnen spektralen Grundlinien ab. Diese sind aber für die einzelnen Elemente und Linien recht verschieden. Es gibt daher Elemente, wie z. B. Barium, Chrom, Cäsium usw., die man bei geringen Konzentrationen besser in Emission als in Absorption untersucht.

4) Die günstigsten Grundlinien, d. h. die mit der größten Oszillatorenstärke, liegen in einigen Fällen, z. B. bei Quecksilber, im Bereich des Vakuum-Ultraviolett, so daß man sie, zumindest bei Verwendung von Flammen, nicht benutzen kann. Man ist dann auf Linien mit schlechteren Oszillatorenstärken angewiesen. Diese geben aber auch schlechtere Nachweisgrenzen.

5) Der günstigste Extinktions-Meßbereich für Absorptionsmessungen liegt zwischen 0,1 bis 0,5. Man sollte versuchen, durch geeignete Verdünnungen bzw. Einengungen in diesen Bereich zu kommen. Damit wird aber das gut meßbare Konzentrationsintervall wesentlich kleiner als das einer Emissionsmethode, wo man durch Änderung der Verstärkung sehr anpassungsfähig ist. Auch mit Änderung der Länge des Absorptionsweges (mehr oder weniger häufige Durchgänge des Meßstrahls durch die Flamme) kann man nur wenig „anpassen“. Bei zu hohen Konzentrationen kann man das Verdünnen bei der Absorptionsmethode unter Umständen dadurch umgehen, daß man zu einer anderen Linie mit geringerer Oszillatorenstärke übergeht. Den Nachteil des geringen Konzentrationsmeßbereiches haben aber alle Absorptionsmethoden, einschließlich Kolorimetrie, Photometrie usw., gemeinsam.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß es noch eine weitere Reihe von Störungen gibt, z. B. die bekannte Störung der Erdalkali-Emission durch Phosphor, die für die Absorptionsmethode in gleicher Weise wie für die Emissionsmethode gelten. Es handelt sich bei ihnen meist um chemische oder physiko-chemische Störungen, die die Atomkonzentration in der Flamme direkt beeinflussen. Die Abhilfen gegen solche Störungen sind die gleichen wie bei Emissionsmethoden (6). Allerdings kann man bei Absorptionsmethoden bei Strahlungspuffern u. ä. leichter höhere Konzentrationen anwenden.

Die flammenphotometrischen Nachweisgrenzen für die Emissions- und Absorptionsmethode

Im folgenden wollen wir eine Gegenüberstellung der mit den beiden Methoden erzielbaren Nachweisgrenzen geben. Solche Vergleiche zeigen allerdings nie ein voll befriedigendes Bild, weil die einzelnen Autoren, auf die diese Angaben zurückgehen, mit verschiedenen Geräten gearbeitet haben. Die Eigenschaften der jeweils benutzten Geräte und auch der benutzten Definitionen für die Nachweis-



Das Online-Magazin
für Labor und Analytik

Kontakt Abos Werbung Service Referenzen Profil Shop FAQ AGB Impressum
DE EN

Das Online-Magazin für Labor und Analytik

Suche:

Sitemap Profisuche

Aktuelles und Neues

- ANALYTIK NewsFlash
- Produktneuheiten
- Labor Fachartikel
- Labor Nachrichten
- Labor Stellenmarkt
- Labor Veranstaltungen
- Diskussionsforum
- Biete/Suche
- Webseite des Monats

Messpecials

- LAB-SUPPLY
- SEP-SUPPLY

Analytik Weblinks

- Laborbranchenbuch
- Analysentechniken
- Qualitätssicherung
- Arbeitsicherheit
- Fachliteratur
- Laborsoftware
- Sonstiges

Ihr Ansprechpartner



Dr. Torsten Beyer

Labor Partnerseiten

- LabFirms.de
- LabCrawler.com
- LabShop.de
- Chemiker.info
- Chemie-Datenbanken

Aufgenommen in die
Qualitätsstrachmaschine
erfolgreich-suchen.de
2009

++ ANALYTIK NEWS Aktuell ++

Produkte Fachartikel Nachrichten Stellenmarkt Veranstaltungen Links

Das Online-Labormagazin ANALYTIK NEWS ist ein Angebot der Dr. Beyer Internet-Beratung und bietet bereits seit 1998 tagesaktuelle, unabhängige, redaktionell geprüfte Informationen aus den Bereichen Labor und Analytik.

In unseren wöchentlichen und monatlichen Email-Newslettern informieren wir mehr als 30.000 Anwender im deutschsprachigen Raum über Produktneuheiten, Nachrichten, Fachartikel, Veranstaltungen, Stellenangebote und vieles mehr.

HPLC-Tage 2009 **NOVIA**

Ihr Partner für Analytik

[ANALYTIK NewsFlash Extra](#) [Archiv](#) [ANALYTIK NewsFlash abonnieren](#) [Inserieren](#)
 Monatlicher Newsletter mit Meldungen, Fachartikeln, Produktneuheiten, Veranstaltungen, Linktips u.v.m.

- Produktneuheiten:** BERGHOF Products + Instruments, Deutsche METROHM, JULABO, Keyence Deutschland, LAUDA, Pfeiffer Vacuum, Sartorius, Klaus Ziemer
- Fachbeiträge:** Einsichten eines Laborberaters (7): Teilnahme an Ringversuchen - Warum und wenn ja, wie oft?
 GPC/SEC mit Dreifachdetektion (28): Differentielle und Kumulative Molekulargewichtsverteilungen
 Exakte Temperierung bei der Bestimmung von Dampfdruckkurven
 Chemische Analytik und Bildgebung mit gepulster Terahertz-Strahlung
 Präzisionsmessungen für Liquid-Handling-Geräte im Prüflabor
 Eine neue dünnstschichtchromatographische Methode zur Bestimmung von Melamin und Cyanursäure in Milch
 Präparative Chromatographie
 Tomatensauce minutenschnell geprüft: Erfolgreicher Einsatz des Feuchtebestimmers LMA200 in China
- Veranstaltungen:** CEM, FORUM Institut für Management, Vialis
- Webseite des Monats:** Köttermann GmbH & Co KG

-> ANALYTIK NewsFlash Extra lesen

[Labor Produktneuheiten](#) [alle](#) [ANALYTIK NewsFlash abonnieren](#) [RSS-Feed](#) [Laborprodukt inserieren](#)
 Aktuelle Neuheiten aus Labor, Analytik und Messtechnik inklusive Laborsoftware und Qualitätskontrolle

- Neues Destillationssystem für die Kjeldahl-Analyse**
 Die neue Kjeltect™ 8000 Serie von FOSS ist die innovative Systemlösung für die Kjeldahl-Analyse. Die Kjeltect™ 8000 Serie mit dem vollautomatischen Kjeltect 8400 und den kleineren 8100 und 8200 Desti...
- Milli-Q® Reference - eine Reinstwasseranlage für zahlreiche Anwendungen**
 Das neue Milli-Q® Reference Reinstwassersystem ist äußerst flexibel und kann individuell auf die jeweilige Anwendung angepasst werden. Im ersten Aufbereitungsschritt wird Ionenaustausch mit UV Photoo...

-> alle Produktneuheiten -> Chromatographie -> Spektroskopie -> Probenvorbereitung

Metrohm
Ionenanalytik

Titrations



Ionenchromatographie



Elektroanalytik



ProcessLab



© 2000-2009 Dr. Beyer Internet-Beratung Kontakt Link vorschlagen Abos Werbung AGB Impressum

Was Sie bei uns finden

- E-Mail-Newsletter und RSS-Feeds
- Produktneuheiten
- Nachrichten und Fachbeiträge
- Stellenmarkt
- Veranstaltungskalender
- Laborbranchenbuch „LabFirms“
- Diskussionsforum und „Biete/Suche“
- Linksammlung und Suchmaschine