

Aus den Elfenbeintürmen der Wissenschaft 4
XLAB Science Festival

Aus den Elfenbeintürmen der Wissenschaft 4

XLAB Science Festival

*Herausgegeben von
Eva-Maria Neher*



WALLSTEIN VERLAG

Die XLAB Science Festivals 2007 und 2009
wurden vom Universitätsbund Göttingen e. V. gefördert.

Redaktion: Almut Popp

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet
diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet
über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Wallstein Verlag, Göttingen 2010
www.wallstein-verlag.de

Vom Verlag gesetzt aus der Stempel Garamond
Umschlaggestaltung: Basta Werbeagentur, Steffi Riemann
Druck: Friedrich Pustet KG, Regensburg
ISBN 978-3-8353-0767-4

Inhalt

EVA-MARIA NEHER

40 Jahre Nobelpreis für Manfred Eigen 7

MANFRED EIGEN (Nobelpreis 1967)

Die »unmeßbar« schnellen Reaktionen 12

HEINZ SAEDLER

Biodiversität und Evolution morphologischer Neuheiten
bei Pflanzen 50

RAINER SCHWENN UND KRISTIAN SCHLEGEL

Sonnenwind und Weltraumwetter 66

CHRISTIAN C. VOIGT

Moderne Wildtierforschung im Dienste des Naturschutzes . . 87

ANNA FREBEL

Auf der Spur der Sternreise 96

DIETHARD K. BÖHME UND HELMUT SCHWARZ

Gasphasenkatalyse mit atomaren und Cluster-Metall-Ionen:
ultimative »Single-Site«-Katalysatoren 109

PETER FRATZL

Biomimetic materials research: what can we really learn
from nature's structural materials? 146

ONUR GÜNTÜRKÜN

Gehirn und Geschlecht 169

PETER GRÜNBERG (Nobelpreis 2007)

Kopplung macht den Widerstand. Spinelektronik
in magnetischen Schichtstrukturen. 186

INHALT

MANFRED AYASSE

Chemical Mimicry in the Reproductive Biology of Deceptive Orchids	202
--	-----

BERT HÖLLDOBLER

Kommunikation, Kooperation und Konfrontation im Ameisenstaat	215
---	-----

Die Autoren	225
-----------------------	-----

Farbtafeln	161
----------------------	-----

Eva-Maria Neher

40 Jahre Nobelpreis für Manfred Eigen

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Manfred Eigen ist deutscher Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 1967. Zahlreiche Auszeichnungen wie Ehrenpromotionen, Honorarprofessuren, Orden und Mitgliedschaften in berühmten Akademien und wissenschaftlichen Gesellschaften zeugen von den Ehren, die ihm seitdem zuteil wurden. Mit unserer Würdigung seines großartigen Lebenswerks wollen wir den Schirmherrn des XLAB Science Festivals anlässlich der vierzigsten Wiederkehr der Verleihung des Nobelpreises ehren und ihm für seine große ideelle Unterstützung danken (Farbabb. 1 und 2, S. 161).

Manfred Eigen ist ein visionärer Denker, der vielen seiner wissenschaftlichen Wegbegleiter und Kollegen immer wieder weit voraus war. So wundert es nicht, dass er 1957 im Alter von nur 30 Jahren Direktor am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen wurde, das 1949 von Karl Friedrich Bonhoeffer gegründet wurde. Leo de Maeyer, wissenschaftlicher Direktor am MPI für biophysikalische Chemie von 1971 bis 1996, kommentiert das Ergebnis einer intensiven Diskussion mit Manfred Eigen über ein experimentell beobachtetes bis dahin unverstandenes Phänomen: »Aber Manfred war schon viel weiter. Er hatte am selben Abend bereits das ganze nicht-lineare Problem im Zeitraum gelöst und die exakte Gleichung für die Wellenlänge aufgestellt. Er hatte auch erkannt, dass dies eine sehr empfindliche Methode für die genaue Messung der gesuchten Relaxations-Effekte darstellte.«^[1]

In seiner unmittelbaren Umgebung waren ihm Hierarchien fremd. Große Prüfungen und lange Recherchen der wissenschaftlichen Arbeiten junger Forscher, die ihn um eine Doktorarbeit ersuchten, gab es selten. Wer immer zu ihm kam, hatte sich sicher nicht unbegründet auf den Weg in einen Elfenbeinturm der Wissenschaften begeben. So gab er Geoffrey W. Hoffmann, einem späteren Mitarbeiter, nach dem ersten Besuch einige Arbeiten zur Lektüre mit auf den Weg. Nach dem Studium dieser Publikationen war der junge Mensch fest entschlossen, die Arbeiten zurückzutragen und Professor Eigen abzusagen, da er sich diesem Thema nicht gewachsen sah. Der Professor begrüßte ihn jedoch mit den Worten: »Sie sind wiedergekommen, dann gehen Sie doch zu

Alex Jost und Frieder Eggers und sprechen Sie über mögliche Projekte.«^[1] Manfred Eigen entschied alles immer mit dem sicheren Gespür für die visionären Gedanken in den Köpfen seiner Wegbegleiter.

Manfred Eigens Werdegang ist in biografischen Artikeln zu seinem 60.^[2] und 70.^[3] und einem Dossier zu seinem 80.^[1] Geburtstag beschrieben worden. Eine autobiografische Darstellung entstand anlässlich der Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Dezember 1967 und ist auf der Internetseite der Nobelstiftung zu lesen.^[4]

Bei der Verleihung des Nobelpreises, den er sich mit den Wissenschaftlern Ronald G. W. Norrish und George Porter aus England teilte, war Manfred Eigen erst 40 Jahre alt. Damit gehörte er zu den jüngsten Nobelpreisträgern überhaupt. Der Nobelpreis bedeutete eine frühe Ehrung für eine wissenschaftliche Leistung auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie, welche im Ausland viel früher anerkannt wurde als in Deutschland.

Seine akademischen Lehrer waren die von Manfred Eigen hochgeschätzten Wissenschaftler Arnold Eucken und Karl Friedrich Bonhoeffer. Noch heute vergeht kaum ein Gespräch, in dem Manfred Eigen sich nicht voller Dankbarkeit auf seine Lehrer bezieht und unzählige Geschichten zu berichten weiß, wie die eines Versuches mit dem damals überaus kostbaren schweren Wasser.^[2] Isotope durften in Deutschland nach Kriegsende nämlich gemäß einem Beschluss der Alliierten nicht hergestellt werden und waren nur zu Höchstpreisen erhältlich. Bei einem Schlüsselexperiment seiner Doktorarbeit sollte eine Apparatur aus besonders dickwandigem Duranglas, gefüllt mit schwerem Wasser, einem sehr hohen Druck ausgesetzt werden. Als beim ersten Versuch die Apparatur mit großem Knall implodierte, explodierte der Doktorvater Arnold Eucken und jammerte laut über den Verlust seines schweren Wassers. Erst am folgenden Tag wandte er sich an seinen Doktoranden mit der Frage, was denn nun aus der Dissertation werden solle. Ruhig antwortete Manfred Eigen, dass er beabsichtige, das Projekt wie geplant weiterzuführen und schloss mit den Worten: »Sie können doch nicht ernsthaft geglaubt haben, dass ich das schwere Wasser schon beim ersten Versuch einsetzen würde.«^[2]

Unvorstellbar schnelle Reaktionen, die sich im Geschwindigkeitsbereich bis 10^{-9} Sekunden bewegen, wurden erstmals durch die experimentellen Arbeiten von Manfred Eigen messbar. Für diese methodische Revolution, die er 1954 bei der Faraday Society unter dem Titel *Methods for investigation of ion reactions in aqueous solutions with*

half times as short as 10^{-9} s den staunenden Kollegen in England vorstellte, wurde er 1967 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. In der Urkunde heißt es: »*for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy.*«

Zu diesem Zeitpunkt war Manfred Eigen schon viel weiter. Er suchte eine Erklärung für die Funktionsweisen enzymatischer Reaktionen, die weitaus komplexer als klassische chemische Reaktionen sind und in direkter Kopplung an das Protein ablaufen. Nicht selten sind dabei mehrere Reaktionspartner gleichzeitig beteiligt wie z. B. bei allosterischen Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf durch eine sigmoidale Kinetik gekennzeichnet ist.

Immer weiter entwickelte er seine Theorien und suchte die Beweisführung durch das Experiment. So war die molekulare Selbstorganisation und damit die zentrale Frage nach dem Ursprung des Lebens in konsequenter Folge das wissenschaftliche Thema des Vordenkers Manfred Eigen. Er erkannte sehr früh, dass das Verständnis biologischer Prozesse die Antwort auf grundlegende Fragen der biologischen Evolution ermöglicht. Die Methoden zur Erforschung dieser Fragen konnten nicht mehr allein biochemische Methoden sein, sondern würden die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Biologie, Chemie und Physik erfordern.

Manfred Eigens Weitblick in Hinblick auf die interdisziplinäre Zukunft der Wissenschaften findet schon früh eine Manifestation in der Namensgebung für das 1970 nach seinen Konzepten neu gegründete Institut der Max-Planck-Gesellschaft: MPI für biophysikalische Chemie – Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut. Auch vierzig Jahre später ist dies immer noch aktuell. Die modernen Forschungsthemen sind allesamt in unterschiedlicher Prägung interdisziplinär und die zugrundeliegende Fragestellung stammt primär aus dem Bereich der Biologie.

Die Frage, ob die ersten Informationsträger die DNA oder die RNA oder die Proteine waren, wurde zu seinem zentralen Forschungsinteresse. In den Laboren des Nobelpreisträgers wurden erste Maschinen entwickelt, welche die molekulare Evolution von biologischen Molekülen simulierten. Diese Prototypen stehen heute u. a. im Deutschen Museum. Aus dieser bahnbrechenden Idee sollte sich auch die industrielle Vermarktung entwickeln. Mit der Gründung der Firma Evotec im Jahre 1993 wurde Manfred Eigen zum Pionier unter den Gründern von Biotechnologie-Firmen in Deutschland. Seit 2003 ist Evotec ein börsennotiertes Unternehmen.

Wenn Manfred Eigen sich an die frühen Jahre in Göttingen erinnert, so ist er erfüllt von Hochachtung für seine Vorbilder und Dankbarkeit für alle sich ihm bietenden Chancen. Geboren am 9.5.1927 und aufgewachsen in einem von Musik und Kultur geprägten Elternhaus, schien eine Karriere als Pianist vorgezeichnet. Der Vater war Cellist am Bochumer Sinfonieorchester und die Mutter nahm ihn mehrmals in der Woche in das Bochumer Schauspielhaus mit. Die Einberufung zum Luftwaffenhelfer im Alter von 15 Jahren bedeutete ein jähes Ende seiner musikalischen Karriere. Doch Manfred Eigen hatte ebenso großes Interesse an den Naturwissenschaften.

Göttingen war im Herbst 1945 die erste Universität in Deutschland, die ihren Lehrbetrieb wieder aufnahm. Er studierte Physik und hörte Vorlesungen bei Werner Heisenberg, Max von Laue, Richard W. Pohl, aber ebenso bei dem Physiologen Hermann Rein, dem Philosophen Nikolai Hartmann und dem Juristen Paul Bockelmann. Manfred Eigen blickt trotz aller persönlichen Entbehrungen in den Nachkriegsjahren, die er mit seinen Kommilitonen teilte, mit Dankbarkeit auf die Freiheit zurück, sich mit allem beschäftigen zu dürfen, was ihn interessierte. Ebenso sehr schätzte er später die wissenschaftliche Freiheit in der Max-Planck-Gesellschaft.

Diese inspirierenden Lebenserfahrungen hat Manfred Eigen auch immer wieder durch unkonventionelle Entscheidungen seinen Schülern weitergegeben. Eine besondere Schilderung ist die von Peter H. Richter,^[1] der als junger Wissenschaftler Manfred Eigen nach Israel begleiten durfte. Das war unerwartet, wollte er doch seine Forschungsarbeit erst beginnen. Manfred Eigen leitete seine Entscheidung mit folgenden Worten ein: »Ach wissen Sie, ich bin immer so unter Termindruck. Wenn wir uns in Ruhe darüber unterhalten wollen, was Sie in den nächsten Jahren hier tun können, dann begleiten Sie mich doch nächste Woche nach Israel. Dort soll ich eine Tagung leiten und einen Ehrendokortitel erhalten. Die meiste Zeit zum Diskutieren finde ich immer auf langen Flügen.« Manfred Eigen hat damit natürlich noch viel mehr erreicht. Er konnte diesem damals noch sehr jungen Physiker die internationale Weite der wissenschaftlichen Gemeinschaften zeigen. Peter Richter resümiert die Bedeutung der Reise mit: »Ich merkte bald, dass Manfred Eigen niemanden brauchte, der ihm bei der Theorie zur Evolution zur Hand ging: Das war sein ureigenes Thema, über das er tiefer nachgedacht hat als jeder andere.«

In der Einrichtung des »Winterseminars« – es fand seit 1966 zu-

nächst in Österreich und bis heute regelmäßig in den Schweizer Alpen statt – hat Manfred Eigen seinen wissenschaftlichen Kollegen aus der ganzen Welt und jungen Forschern ein Forum geschaffen, das die Forschung jedes Einzelnen sicher sehr inspiriert hat. Es bleibt unbeantwortet, was Manfred Eigen selber dazu angeregt hat, ob das Vorbild in den USA in Form der *Gordon Research Conferences* oder die Erfahrung der anregenden Soireen im Hause seiner Eltern.

Eines aber kann ich dankbar sagen: Es ist nicht selbstverständlich, dass ein derart ausgezeichnete Wissenschaftler mit dem XLAB eine Bildungseinrichtung unterstützt, die vielen jungen Menschen die Naturwissenschaften nahe bringen will, lange bevor sie sich für eine entsprechende Laufbahn entschieden haben. In besonderer Weise tut Manfred Eigen dies seit 2004 als Schirmherr des XLAB Science Festivals. Bis 2010 haben über 40 hoch ausgezeichnete Wissenschaftler oder erfolgreiche Nachwuchswissenschaftler für Schülerinnen und Schüler, Studierende und alle Interessierten öffentliche Vorträge aus allen naturwissenschaftlichen Disziplinen gehalten. Ein Höhepunkt des Science Festivals ist ein abendlicher Festvortrag, der geisteswissenschaftliche oder gesellschaftliche Aspekte der Naturwissenschaften zum Thema hat.

Bildung ist mehr als Fachwissen und dessen Reproduktion. Bildung bedeutet, dem Menschen Wesen und Gestalt zu geben. Das lebt uns Manfred Eigen vor und das möchte ich mit seiner Unterstützung der jungen Generation weitervermitteln.

Literatur

- [1] Professor Eigen zum 80. Geburtstag. Sonderteil in MPIbpc News, Heft Mai 2007.
- [2] Winkler-Oswatitsch R. (1987) Manfred Eigen. Scientist and Musician. *Biophysical Chemistry* 26; S. 109-115.
- [3] Schlögel R.W. (1997) To Manfred Eigen on his 70th birthday. *Biophysical Chemistry* 66, S. 71-73.
- [4] <http://nobelprize.org>

Manfred Eigen

Die »unmeßbar« schnellen Reaktionen

(Nobel-Vortrag 1967)¹

1. »Prejudice and Pride«

»Die Geschwindigkeit echter Neutralisationen hat sich als unmeßbar schnell erwiesen.« Dieses Zitat fand ich in Euckens »Lehrbuch der Chemischen Physik«,^[1] als ich mich als Doktorand auf mein Examen vorbereitete. Für mich, als Schüler Euckens, war dieses Buch die »Bibel der physikalischen Chemie«. Doch war ich wiederum in einem Alter, in dem man praktisch nichts unwidersprochen hinnimmt, und so fing ich an mir zu überlegen, wie schnell denn wohl eine »unmeßbar schnelle« Reaktion sein könnte.

Offenbar müssen die beiden Reaktionspartner – z. B. das H^+ - und das OH^- -Ion im Falle der Neutralisation – zunächst einmal zueinander finden, bevor sie sich zum Reaktionsprodukt – dem H_2O -Molekül – vereinigen können. Die maximale Geschwindigkeit ist durch die Häufigkeit der Begegnungen bestimmt, und diese hängt nur von der Diffusionsgeschwindigkeit und vom mittleren Abstand der Reaktionspartner ab. Langevin,^[2] v. Smoluchowsky,^[3] Einstein,^[4] Onsager^[5] und Debye^[6] hatten sich bereits mit diesem Problem auseinandergesetzt und Ausdrücke für die Begegnungsfrequenz von Ionen abgeleitet. Es war nur gut, daß ich damals Debyes Arbeit, in der dieses Problem in allgemeiner Form gelöst ist, in Göttingen nicht auftreiben konnte. So mußte ich mich hinsetzen und den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen noch einmal selber herleiten. Das Ergebnis war dann eine Theorie, die auch für den Mechanismus solcher Reaktionen gilt, bei denen nicht jede Begegnung erfolgreich ist. Eine wichtige Rolle hierbei spielt die »Lebensdauer des Begegnungskomplexes«, das ist die Zeit, nach der die Partner wieder auseinander diffundieren, wenn die Begegnung nicht zur Reaktion geführt hat. Diese Zeit ergab sich zu:

1 Wiederabdruck aus »Les Prix Nobel – en 1967« (Stockholm 1968).

$$\tau = \frac{R^2}{3(D_+ + D_-)} \frac{1 - e^{-\varphi}}{\varphi}$$

mit R = kürzester Begegnungsabstand, D_+ und D_- = Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner, φ = elektrostatisches Potential/ kT (Anmerkung: In mehreren, erst kürzlich veröffentlichten Übersichts-Arbeiten^[55,56,66,72,75] ist die Untersuchung schneller Reaktionen, insbesondere die neueren Anwendungen auf dem Gebiet der biologischen Chemie ausführlicher abgehandelt worden. Der vorliegende Vortrag soll keine Reduplikation dieser Arbeiten bringen. Stattdessen ist der Versuch unternommen worden, aus persönlicher Sicht einmal die Entwicklung einer wissenschaftlichen Idee darzustellen).

Entwickeln wir hier den – im allgemeinen relativ geringfügigen – Exponentialterm für die elektrostatische Wechselwirkung der Reaktionspartner, und benutzen Einsteins Korrelation zwischen Diffusionskoeffizient und »mittlerem Verschiebungsquadrat«, so erhalten wir für die Begegnungsdauer einfach die Zeit, die die Reaktionspartner brauchen, um über eine Strecke zu diffundieren, die ihrem geringsten Abstand entspricht. Mit den bekannten Werten für D (10^{-4} - 10^{-5} cm²/sec) erhält man für diese Zeit:

$$\tau = 10^{-10} \text{ bis } 10^{-11} \text{ sec.}$$

Erfolgt nun die eigentliche »chemische« Umwandlung schneller als in dieser Zeit, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch die Begegnungsfrequenz bestimmt; erfolgt sie langsamer, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner (und damit von der Viskosität des Lösungsmittels). Sie ist dann einfach gegeben durch die Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung (bestimmt durch einen Frequenzfaktor und einen Exponentialterm, der die Aktivierungsenergie enthält), multipliziert mit der statistischen Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Reaktionskomplexes. Eine Reaktionszeit von der Größenordnung 10^{-10} sec schien damals tatsächlich »unmeßbar«.

Wir pflegen all das als »schnell« zu bezeichnen, was schnell im Vergleich zur Auflösungsgeschwindigkeit unserer sinnlichen Wahrnehmung erfolgt. Da unsere Wahrnehmung ihrerseits aber auf chemischen Prozessen basiert, müssen diese notwendigerweise »schnell« – ja »extrem schnell« – sein. Hierzu gehören auch die soeben erwähnten Ladungsneutralisationsreaktionen.

Was aber bedeutet »unmeßbar«? Wenn man die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion messen will, muß man zwei Dinge tun:

1. Man muß die Reaktion auslösen.
2. Man muß den zeitlichen Ablauf der Reaktion verfolgen.

Die Chemiker lösen eine Reaktion im allgemeinen dadurch aus, daß sie die Reaktionspartner miteinander vermischen. Das muß sehr schnell geschehen und hier trat die erste Schwierigkeit auf: Das Mischen dauert in vielen Fällen länger als die ganze zu untersuchende Reaktion. Also versuchte man die Mischzeit abzukürzen. Das gelang Hartridge und Roughton^[7] mithilfe einer Strömungsmethode, bei der die Partner mit hoher Geschwindigkeit zusammenfließen und sich etwa innerhalb einer Tausendstel Sekunde miteinander vermischen. Gleichzeitig konnten Hartridge und Roughton auch das zweite Problem, nämlich das der schnellen Beobachtung des Reaktionsablaufs, lösen. Im Beobachtungrohr erscheint das zeitliche Nacheinander der Reaktion als räumliches Nebeneinander, da das Gemisch mit konstanter Geschwindigkeit strömt. Der Abstand von der Mischkammer (in der die Reaktion ausgelöst wird) ist ein Maß für das Alter der Reaktionsmischung. Diese Methode bedeutete zweifellos einen großen Fortschritt, sie ist später vor allem von Britton Chance und seiner Schule verfeinert worden und zu einem äußerst wirkungsvollen Instrument, vor allem für den Enzymchemiker, entwickelt worden. Aber die Reaktionszeiten waren auf den Bereich der Tausendstel Sekunde beschränkt. Neutralisationsreaktionen erwiesen sich damit tatsächlich noch als »unmeßbar schnell«. Wenn man – wie soeben gezeigt – als kürzeste möglicherweise zu beobachtende Reaktionsdauer eine Zeit der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-11} sec anzunehmen hatte, dann tat sich hier eine Lücke von ca. 7 bis 8 Größenordnungen auf, das ist in logarithmischem Maßstab die gleiche Spanne wie zwischen einer Tausendstel Sekunde und einem Tag oder zwischen einer Sekunde und der Lebensdauer eines Doktoranden, also die Spanne zwischen der damals kürzesten »meßbaren« Reaktionszeit und der Größenordnung der Zeit, die man etwa im Laboratorium verbringt, um seine Experimente auszuführen.

Das etwa war die Situation um 1950, und in diesem Sinne wären auch heute noch die Neutralisationen als »unmeßbar schnell« zu bezeichnen. Aber es gibt immer zwei Wege, wenn man einem Hindernis gegenübersteht. Die eine Möglichkeit besteht darin, daß man versucht das Hindernis zu überwinden (wie Hartridge und Roughton es getan hatten).

Der andere Weg führte in diesem Falle schneller zum Ziel: Wir haben versucht, das Hindernis zu umgehen, und das ist in folgender Weise möglich: Wir wissen, daß chemische Reaktionen niemals vollständig ablaufen, sondern daß sich immer ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Reaktionspartnern einstellt. Ein solches »chemisches Gleichgewicht« ist kein statisches Gleichgewicht. Es bedeutet nicht, daß die einzelnen Umwandlungen zum Stillstand kommen. Es bedeutet vielmehr, daß eine gegenläufige Reaktion auftritt, die dafür sorgt, daß schließlich die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Reaktionspartner gleich der Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Reaktionspartner wird. Dann bleibt im Mittel die Zahl der verschiedenen Partner konstant. Im Falle der Neutralisation bedeutet »Gleichgewicht« also, daß laufend H_2O -Moleküle in H^+ - und OH^- -Ionen zerfallen, daß diese aber sehr schnell wieder zu Wassermolekülen zusammentreten, so daß im Mittel nur wenige H^+ - und OH^- -Ionen mit sehr vielen H_2O -Moleküle »im Gleichgewicht« stehen. In reinem Wasser ist das Zahlenverhältnis von H_2O -Molekülen zu H^+ -Ionen fast eine Milliarde. Leider kann man im allgemeinen das schnelle »Hin und Her« dieser Reaktionen im Gleichgewicht nicht sehen, auch wenn man versucht mit »schnell auflösenden« Methoden »hinzuschauen«. Die einzelnen Reaktionssignale mitteln sich gerade heraus (Anmerkung: Wir wollen hier im Augenblick von einer Klasse neuerer Methoden absehen, bei denen die Linienbreite der von den Reaktionspartnern ausgesandten Resonanzsignale gewisse Auskünfte über derartige Einzelprozesse liefert). Man müßte versuchen, diese einander aufhebenden Einzelsignale »auszurichten« oder zu »synchronisieren«. Das ist möglich, wenn man das Gleichgewicht schnell stört und damit für einen kurzen Moment eine »Überschußreaktion« in einer Richtung erzeugt (die bei Wiedereinstellung des Gleichgewichtes natürlich abklingt). Man muß nunmehr nur noch schnell genug »hinschauen«, damit man das Abklingen der Überschußreaktion auch »sieht«. Wir haben also wiederum das Problem der Auslösung und das der Beobachtung der Reaktion zu lösen, aber wir brauchen die Partner nicht mehr zu vermischen. Wir brauchen nur noch das Auslösungssignal in das Reaktionssystem hineinzusenden und müssen anschließend das Reaktionssignal aus dem System empfangen. Da das Signal über eine große Zahl von Molekülen mitteln muß, hat es immer eine gewisse Strecke zurückzulegen, und da die Signalgeschwindigkeit begrenzt ist, kann man nicht »unendlich« kurze Zeiten messen. Wo liegt also die Grenze?

Das Auslösungssignal kann entweder ein mechanisches oder ein elektrisches Signal sein. Ein mechanisches Signal, z. B. eine Druckstoßwelle, wie sie bei einer Explosion zu beobachten ist, breitet sich etwa mit Schallgeschwindigkeit aus, das ist in kondensierten Phasen ca. 10^5 cm/sec. Ein elektrisches Signal, z. B. eine elektrische Wanderwelle, ist etwa hunderttausendmal so schnell, seine Ausbreitungsgeschwindigkeit (in kondensierten Phasen) liegt nur wenig unterhalb der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Läßt man derartige Signale über Strecken von etwa einem Millimeter bis zu einem Zentimeter (Durchmesser einer Meßzelle) laufen, so kann man im Falle mechanischer Signale bis zu »Auslösungszeiten« von einer Mikrosekunde, im Falle elektrischer Signale sogar zu Zeiten unterhalb 10^{-10} sec kommen. Zur Beobachtung der Reaktion muß man natürlich wiederum trägheitslose, also optische oder elektrische Signale benutzen. Wir werden sehen, daß die Hauptschwierigkeit in der Registrierung solcher Signale bestehen wird. Im Falle chemischer Gleichgewichtsreaktionen sind die ausgesendeten Reaktionssignale so schwach, daß sie sich nur wenig aus dem »thermischen Rauschen« hervorheben. Wir sehen aber andererseits, daß wir im Prinzip bereits unser Problem, nämlich die Verfolgung chemischer Reaktionen bis in den Zeitbereich von 10^{-10} sec hinein, gelöst haben. Die »unmeßbar« schnellen Reaktionen sollten also doch meßbar sein.

Nun muß ich aber gleich zwei Einschränkungen machen:

1. Wenn ein Problem im Prinzip gelöst ist, ist es noch lange nicht für den konkreten Fall gelöst.
2. Neue Erkenntnisse werden im allgemeinen nicht in derartig deduktiver Weise gewonnen, auch wenn es hinterher so aussieht.

Zunächst mußte uns der Zufall zu Hilfe kommen.

2. Ausflug an die See

Im 3. Physikalischen Institut der Universität Göttingen hatten meine Kollegen Konrad Tamm und Günther Kurtze die Schallabsorption wässriger Elektrolytlösungen untersucht. Im Hintergrund dieser Untersuchungen stand ein technisches Problem, nämlich das Problem der Entfernungsmessung im Meerwasser durch Schallotung. Sendet man im Meer ein Schallsignal aus, so kommt es nicht sehr weit; es wird absorbiert. Nun fand man heraus, daß in bestimmten Frequenzbereichen Meerwasser den Schall noch wesentlich stärker absorbiert als destilliertes Wasser.

Was ist die Ursache? Tamm und seine Mitarbeiter – wie auch einige Arbeitsgruppen in den USA^[9,10] – hatten herausgefunden, daß im wesentlichen das im Meerwasser gelöste Magnesiumsulfat für diese Absorption verantwortlich ist. Es war aber nicht klar, auf welche Wechselwirkung die Energieabgabe der Schallwellen zurückzuführen ist. Waren es die hydrodynamischen Eigenschaften der Ionen, war es deren Wechselwirkung mit dem Wasser, also die Ionenhydratation, oder war es eine Wechselwirkung der Ionen untereinander? Da ich mich in meiner Dissertation mit derartigen Wechselwirkungen näher befaßt hatte, wandten sich Tamm und Kurtze an mich und wir starteten gemeinsam ein Meßprogramm. Es stellte sich sehr bald heraus, daß die Ursache der Absorption nicht auf der Wechselwirkung der Ionen Mg^{2+} und SO_4^{2-} mit dem Wasser allein beruhen konnte, denn weder gelöstes Magnesiumchlorid noch Natriumsulfat allein zeigten vergleichbare Effekte. Andererseits konnte es auch nicht die einfache interionische Wechselwirkung sein – und zwar weder in Form der Debye-Hückel'schen Ionenwolke, für die ein breites Absorptionskontinuum bei hohen Frequenzen zu erwarten war,^[11] noch die Ionenassoziation im Sinne von Nernst^[12a] oder Bjerrum,^[12b] die sich mit einem einzelnen Absorptionsmaximum beschreiben lassen sollte. Tatsächlich waren aber im Ultraschallbereich zwei getrennte Maxima – das eine bei ca. 10^5 Hz, das andere bei etwa 10^8 Hz – gefunden worden, die aufgrund der ermittelten Konzentrationsabhängigkeiten irgendwie miteinander zusammenhängen mussten.^[13] Kurzum, es sah so aus, als ob eine Wechselwirkung zwischen Magnesium-Ionen, Sulfat-Ionen und Wassermolekülen – im Sinne einer Folge gekoppelter Reaktionen – im Spiel sei. Ich sollte vorwegnehmen, daß dies auch tatsächlich die richtige Erklärung war, und zwar handelt es sich bei dieser Wechselwirkung um eine schrittweise Substitution der in den Koordinationsschalen des Magnesium-Aquokomplexes gebundenen Wassermoleküle durch das Sulfat-Ion (vgl. Abschnitt 8.1), wobei das Absorptionskontinuum der Ionenwolkenwechselwirkungen erst bei höheren (damals nicht erreichbaren) Frequenzen auftreten müßte.

3. Zurück zur Physik

Hier sollte ich jedoch zunächst einmal die Schilderung des historischen Ablaufs unterbrechen und zeigen, wie durch chemische Wechselwirkungen überhaupt eine Schallabsorption zustande kommen kann.

Eine Schallwelle stellt eine in Raum und Zeit periodisch fortschreitende adiabatische Druckänderung dar. Im Wasser ist – wegen des Dichtemaximums bei 4° C – die gleichzeitig auftretende Temperaturwelle im Vergleich zur Druckwelle nur sehr geringfügig ausgebildet. Wir brauchen daher im vorliegenden Falle im wesentlichen nur die Einwirkung der Druckänderung auf das chemische Gleichgewicht zu betrachten. Eine Druckabhängigkeit besteht immer dann, wenn die (miteinander im Gleichgewicht stehenden) Reaktionspartner sich in ihrem Volumen unterscheiden. Ist dies erfüllt, so wird also eine Druckänderung eine mit endlicher Geschwindigkeit ablaufende chemische Überschußreaktion auslösen, die zur Anpassung an das jeweilige Gleichgewicht führt. Erfolgt die periodische Druckänderung sehr schnell im Vergleich zur chemischen Reaktion, so wird das System diese Änderungen praktisch nicht wahrnehmen; die schnellen positiven und negativen Störungen mitteln sich heraus, bevor eine wesentliche Reaktion einsetzt (Abb. 1 links).

Erfolgt dagegen die Druckänderung sehr langsam im Vergleich zur chemischen Reaktion, so folgt das System diesen Änderungen praktisch ohne Verzögerung. Der Schall breitet sich dann lediglich mit einer etwas geringeren Geschwindigkeit aus, da die Kompressibilität des Mediums einen Beitrag der chemischen Gleichgewichtseinstellung enthält (Abb. 1 rechts). Von Interesse ist nun der Bereich, in dem die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung vergleichbar mit der Geschwindigkeit der Druckänderung wird (d. h. daß die Zeitkonstante der chemischen Gleichgewichtseinstellung von der Größenordnung der Periode der Schallwelle ist). Hier versucht das System, sich laufend der Druckänderung anzupassen. Das gelingt aber nicht ganz; es hinkt daher mit einer endlichen Phase der Druckänderung nach. Der chemische Zustand ist charakterisiert durch die Konzentrationen der Reaktionspartner bzw. die Reaktionslaufzahl. Wegen der endlichen Volumendifferenz der im Gleichgewicht stehenden Reaktionspartner hinkt also ein für die chemische Umwandlung charakteristisches Volumeninkrement phasenverschoben der Druckänderung nach. Überall in der Physik, wo eine derartige Phasendifferenz zwischen »konjugierten« Variablen vorliegt, ist eine Energieabgabe (hier also eine Abnahme der Schallamplitude) zu beobachten. Das Integral $\int PdV$ ist bei endlicher Phasendifferenz für die Kompressions- und Dilatationsperiode verschieden.

Der soeben dargestellte physikalische Sachverhalt läßt sich auch in ein mathematisches Gewand kleiden. Schema 1 gibt den Gang der Rechnung in seinen wesentlichen Schritten wieder.

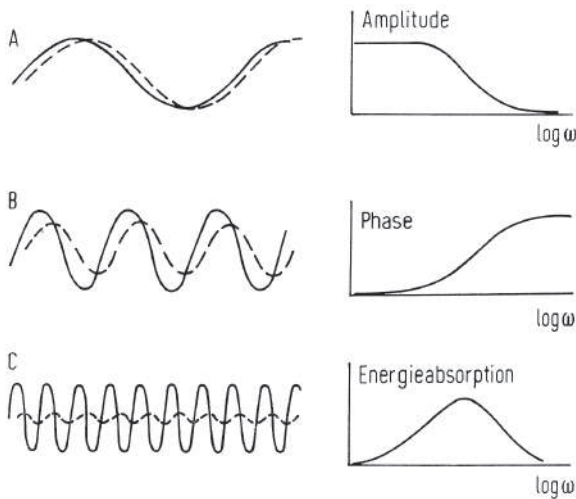


Abbildung 1: Links: Periodische Störung eines chemischen Gleichgewichts. Ausgezogene Linie: Störparameter (z. B. Schalldruck, Affinität); gestrichelte Linie: Momentanwert des »inneren« Parameters (z. B. Konzentration, Reaktionslaufzahl, Volumeninkrement der chemischen Umwandlung). Rechts: Amplitude und Phase der Gleichgewichtsstörung sowie die in einer Periode auftretende Energieabsorption als Funktion der Kreisfrequenz ω ($= 2\pi\nu$) im Relaxationsbereich.

A Störung erfolgt langsam im Vergleich zur chemischen Umwandlung; B Periode der (oszillierenden) Störung und Umwandlungszeit sind von gleicher Größenordnung; C Störung erfolgt schnell im Vergleich zur Umwandlung.

a) Relaxationsgleichung:
$$\frac{d(\delta c)}{dt} = -\frac{\delta c - \delta \bar{c}}{\tau}$$

Periodische Störung: $\delta c = A e^{i\omega t}$

$$\delta c = \frac{\delta \bar{c}}{1 + i\omega\tau}$$

Kompressibilität:
$$-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\delta c=0} - \underbrace{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_P \frac{\partial c}{\partial P}}_{\text{komplex}}$$

Wellengleichung:
$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = U^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad \frac{1}{U^2} = -\frac{\rho}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Reziproke Schallgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{U} = \left(\frac{1}{U} \right)_{\text{real}} + \left(\frac{1}{U} \right)_{\text{imaginär}} = \frac{1}{U_{\text{Phase}}} - \frac{i\alpha}{\omega}$$

$$b) \frac{\partial c}{\partial P} = \frac{\partial \bar{c} / \partial P}{1 + i\omega\tau} = \frac{\partial \bar{c}}{\partial P} \left(\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right)$$

$$\alpha\lambda \sim \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Absorption innerhalb einer Wellenlänge}$$

Schema 1: Schalldispersion und -absorption als Folge chemischer Relaxation (ausführliche theoretische Behandlung und Literaturhinweise in Lit. [32]).

Man geht von der Reaktionsgeschwindigkeit eines definierten Systems aus. Im Falle kleiner Störungen läßt sich die zugehörige Differentialgleichung immer linearisieren. Die Konzentrationsvariable ist dann δc , das ist die Abweichung der Momentankonzentration von einem gegebenen Bezugswert (z. B. dem Mittelwert bei periodischer Störung). $\delta \bar{c}$ ist dann die Abweichung des hypothetischen Gleichgewichtswertes (bezogen auf den Momentanwert des Druckes) von dem gleichen Bezugswert. Die Abweichung des Momentanwertes der Konzentration von ihrem Gleichgewichtswert ist dann $(\delta c - \delta \bar{c})$. Dieser Differenz ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional. Im Falle periodischer Störung ergibt sich eine komplexe Lösung der Differentialgleichung. Der Imaginärteil findet sich schließlich im Absorptionskoeffizienten wieder (Schema 1b und Abb. 2). Amplitudenabnahme, Phasendifferenz und Energieabsorption pro Wellenlänge ($2\alpha\lambda$) sind in Abbildung 1b als Funktion der Frequenz dargestellt. Der chemische Anteil der Kompressibilität ist als klein im Vergleich zum Lösungsmittelanteil angenommen.

Die in Schema 1 wiedergegebenen Berechnungen bildeten den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen schneller chemischer Reaktionen.^[14,15] Man sieht, daß die Relaxationszeit der chemischen Gleichgewichtseinstellung direkt aus dem Frequenzverlauf der Absorption abgelesen werden kann, z. B. als reziproke Frequenz der maximalen Absorption pro Wellenlänge. Diese Relaxationszeit ist in einfacher Weise mit den kinetischen Konstanten des Reaktionssystems verknüpft, wie aus dem Beispiel in Abbildung 3 hervorgeht. Wir besitzen hier einen unmittelbaren Zugang zur Kinetik schneller – ja bis dahin »unmeßbar schneller« – Reaktionen.

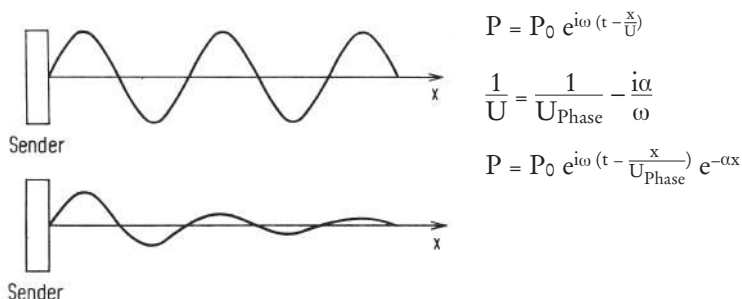


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer sich ausbreitenden, ebenen Schallwelle. Oben: ungedämpft ($U = \text{real}$), unten: gedämpft ($U = \text{komplex}$).

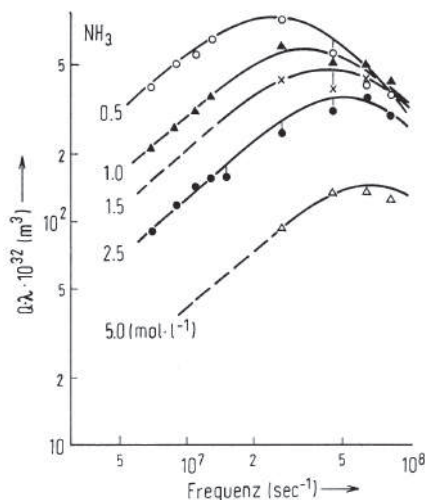
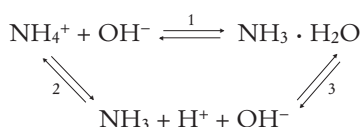
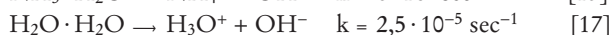
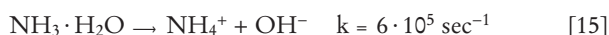


Abbildung 3: Schallabsorption als Folge chemischer Relaxation im System NH_3 in wässriger Lösung. $Q \cdot \lambda$ (Absorptionsquerschnitt $\times$ Wellenlänge) als Funktion der Frequenz (Q entspricht dem Energie-Absorptionskoeffizienten 2α , bezogen auf die Gesamtzahl von NH_3 -Molekülen pro Raumeinheit). Parameter: Molare NH_3 -Konzentration.

Freilich lässt sich diese einfache Theorie einstufiger Relaxationsvorgänge nicht ohne weiteres auf das Magnesiumsulfat anwenden. Jedoch war schnell ein hinreichend einfaches System gefunden: das Hydrolysegleichgewicht des Ammoniaks in wässriger Lösung. Eine Vorausberechnung von Absorption und Relaxationszeit (unter der Annahme diffusionskontrollierter Rekombination von NH_4^+ und OH^-) ergab

eine vollkommene Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 4).^[15,16]

Gleichzeitig ließ sich auch ein den Chemiker schon lange interessierendes Problem lösen. Es ließ sich zeigen, daß die Reaktion in alkalischer Lösung nicht über eine Dissoziation der Kationensäure (Schema 2) erfolgt. Bei der Umkehrreaktion ist die Dissoziation von H_2O durch die Nachbarschaft von NH_3 um ca. 10 Größenordnungen beschleunigt:



Schema 2: Gleichgewichtseinstellung im System Ammoniak–Wasser. Der Reaktionsweg hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Drei gekoppelte Reaktionen treten auf: 1: Neutralisation der Kationensäure NH_4^+ und Wasserspaltung im Komplex $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2: Deprotonierung der Kationensäure und Protonierung der Anhydrobase NH_3 , 3: Dissoziation von Lösungswasser und Rekombination der lösungsmitteligen Ionen H^+ und OH^- .

Im Falle des Magnesiumsulfats lagen die Verhältnisse ungleich komplizierter. Hier mußte zunächst ein Stufenschema für die schrittweise erfolgende Aquokomplexbildung zwischen dem Magnesium- und Sulfation angenommen werden (vgl. Abschnitt 8.1). Für die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Stufen erhält man ein System gekoppelter Differentialgleichungen, aus dem sich nach Linearisierung die Relaxationszeiten als (negative, reziproke) Eigenwerte ergeben.^[18,19] Sie lassen sich im allgemeinen nicht mehr einzelnen Reaktionsschritten zuordnen, ähnlich wie die Normalfrequenzen eines Systems gekoppelter Oszillatoren. Aus dem Spektrum der Relaxationszeiten lassen sich aber mithilfe geeigneter Transformationen die Geschwindigkeitskonstanten einzelner Reaktionsschritte ermitteln.

4. Historische Rückblende

Das Prinzip der oben beschriebenen Methode ist den Physikern durchaus geläufig. Albert Einstein hatte bereits 1916 gezeigt,^[20] daß in einem

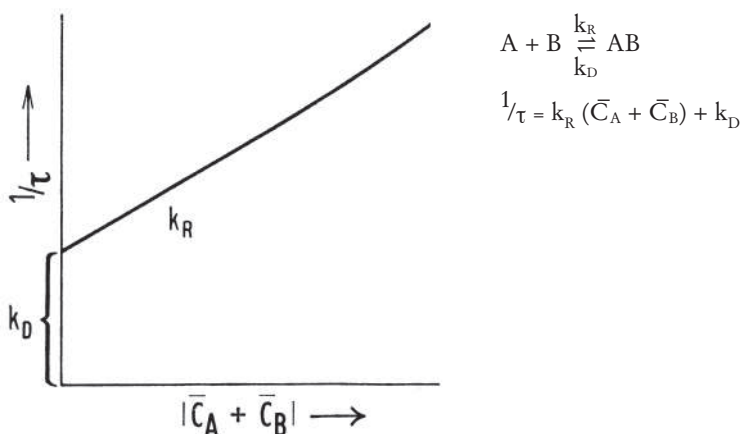


Abbildung 4: Reziproke Relaxationszeit eines Dissoziationsgleichgewichts als Funktion der Gleichgewichtskonzentration der Reaktionspartner. Steigung und Ordinatenabschnitt ergeben die Geschwindigkeitskonstanten für Rekombination und Dissoziation.

dissoziierenden Gas, das der periodischen Temperaturänderung einer Schallwelle ausgesetzt ist, Relaxationserscheinungen auftreten, die zu einer Dispersion der Schallgeschwindigkeit führen. Etwa gleichzeitig hatte Walter Nernst mit seinen Mitarbeitern versucht, diesen Effekt am System $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ experimentell nachzuweisen.^[21] Diese Messungen waren jedoch nicht erfolgreich, da die Technik der Schallabstrahlung nicht hinreichend entwickelt war. Später, d. h. etwa zu Beginn der dreißiger Jahre, wandte sich – im Anschluß an Untersuchungen von K. F. Herzfeld^[22] und H. O. Kneser^[23] – das Interesse der Physiker und Physikochemiker den Relaxationserscheinungen zu, die aus einer verzögerten Gleichgewichtseinstellung der »inneren« Temperatur, das heißt einer verzögerten Energieübertragung zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden (Translation, Rotation und Schwingung), resultieren. »Chemische« Relaxationseffekte wurden erst mithilfe der oben erwähnten Untersuchungen nachgewiesen und analysiert. Etwa zur gleichen Zeit wurden von John Lamb und seiner Schule Schallabsorptionsuntersuchungen an Rotationsisomeren ausgeführt.^[24,25] Der Nachweis chemischer Relaxationserscheinungen in Gasen mithilfe von Schallabsorptionsmessungen gelang schließlich am klassischen Beispiel der N_2O_4 -Dissoziation, jedoch mit einer »Verspätung« von ca. 40 Jah-

ren.^[26] Inzwischen war auch die Theorie der Schalldispersion auf der Grundlage der Thermodynamik irreversibler Prozesse^[27,28] vor allem von J. Meixner^[29,30] in sehr allgemeiner Form weiterentwickelt worden.

Wir kennen heute die Relaxationsspektren vieler chemischer Umwandlungen. Sie stammen jedoch nur zum geringen Teil aus Schallabsorptionsmessungen. Für die Untersuchung chemischer Relaxationserscheinungen ist die Schallabsorptionsmethode im allgemeinen zu unempfindlich. Eine der Ursachen ist die relativ hohe Untergrundabsorption des Lösungsmittels. Da sie mit dem Quadrat der Frequenz ansteigt, bedarf es zur Erfassung eines weiten Frequenzbereiches sehr verschiedener Methoden. So nimmt z. B. die Schallamplitude in reinem Wasser bei 100 kHz um ca. 37 % ($1/e$) auf einer Strecke von 4 km ab; bei 100 MHz würde die gleiche prozentuale Abnahme schon auf einer Strecke von 4 mm erfolgen.

Bei niedrigen Frequenzen (< 100 kHz) verwendet man im allgemeinen Resonanz- oder Nachhallverfahren, bei sehr hohen Frequenzen (> 10 MHz) vor allem Impuls-Echo-Methoden. Im mittleren Frequenzbereich stehen mehrere Verfahren zur Verfügung: interferometrische Methoden wie auch die direkte Messung der Dämpfung durch Beobachtung der Schallamplitude aus der Beugung von Lichtwellen im Schallfeld (nach Debye und Sears). Eine Übersicht über die verschiedenen Meßverfahren ist in den Referenzen [31] und [32] zu finden. Bei niedrigen Frequenzen sind – wegen der großen Wellenlängen – große Flüssigkeitsvolumina und damit relativ große Substanzmengen erforderlich. Bei hohen Frequenzen muß man wegen der starken Untergrundabsorption des Lösungsmittels mit sehr hohen Konzentrationen arbeiten. Auch wenn es inzwischen gelungen ist, verschiedene Schallabsorptionsverfahren den Erfordernissen chemischer Relaxationsstudien weitgehend anzupassen^[33] – z. B. durch erhebliche Reduzierung der Flüssigkeitsvolumina bei gleichzeitiger Steigerung der Empfindlichkeit durch Verwendung von Differenzverfahren – so bleibt doch die Anwendung dieser Methode gerade auf die interessanteren vielstufigen Reaktionsmechanismen der Biochemie sehr beschränkt.

5. Neue Wege

Unsere Überlegungen gingen zunächst dahin, neue Relaxationsverfahren zu entwickeln, bei denen der Schalldruck durch eine andere Varia-



$$\frac{\partial \ln K}{\partial |E|} = \frac{\Delta M}{RT}$$

$$-\Delta M \sim \frac{(\mu_A^2 + \mu_U^2 - \mu_{AU}^2) E_0}{kT}$$

$$\delta \ln K \sim E^2$$

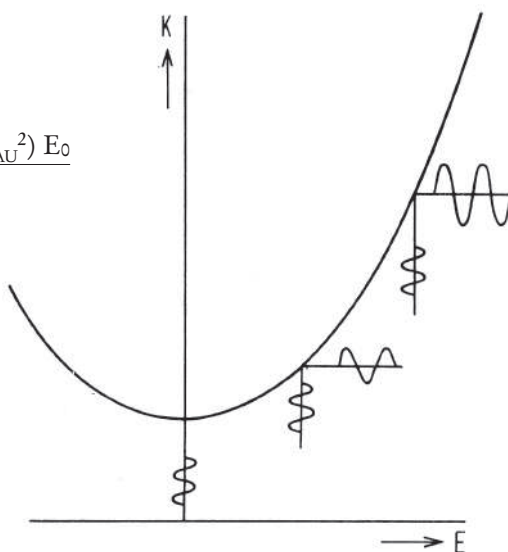


Abbildung 5: Elektrische Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K einer chemischen Umwandlung (Beispiel: Basenpaarung Adenin (A) + Uracil (U)). Das »Reaktionsmoment« ΔM hängt in verdünnten Lösungen mit den Dipolmomenten μ der einzelnen Reaktionspartner zusammen (E = elektrische Feldstärke, kT = Boltzmannfaktor).

ble, etwa die elektrische Feldstärke, ersetzt ist. Natürlich kann man derartige Messungen nicht in fortschreitenden elektromagnetischen Wellen ausführen, da die Wellenlängen etwa um den Faktor 10^5 größer sind als bei Schallwellen vergleichbarer Frequenz. Dagegen sollte es relativ leicht möglich sein, die dielektrische Dispersion und Absorption durch Kapazitätsmessungen mithilfe stationärer Kreise direkt zu bestimmen. Bei Durchsicht der Literatur stellten wir fest, daß es hier zwar eine hochentwickelte Meßtechnik wie auch eine große Menge von Meßdaten gab, daß diese sich aber ausschließlich auf die Relaxation der Dipolorientierung, nicht aber auf chemische Effekte bezogen. Der Grund hierfür ist aus Abbildung 5 unmittelbar zu ersehen: Die Gleichgewichtskonstante für eine chemische Umwandlung polarer Moleküle zeigt eine quadratische Feldabhängigkeit. Bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (ϵ) bzw. des Energieverlustes ($\tan \delta$) benutzt man im allgemeinen kleine Amplituden. In den zur Messung gelangenden linearen Feldtermen tritt das chemische Inkrement dann

nicht in Erscheinung. Von dieser Erkenntnis bis zur Ausarbeitung einer entsprechenden nichtlinearen Methode war nur ein kleiner Schritt,^[34] wenngleich eine ganze Reihe technischer Probleme zu lösen blieb. In einem Schwingkreis hoher Güte (scharfer Resonanzlinie) wird dem Wechselfeld kleiner Amplitude ein starkes Gleichfeld überlagert. Die dabei auftretende chemische Relaxation führt zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Resonanzlinie, die sich als Funktion von Feldstärke ($\sim E^2$), Konzentration (entsprechend einer Reaktion 2. Ordnung) und Frequenz ($\omega\tau/1 + \omega^2\tau^2$) messen läßt. Zum Unterschied von der einfachen Orientierungsrelaxation der Dipole (die im allgemeinen im Mikrowellenbereich auftritt), ist die Relaxationszeit der chemischen Umwandlung entsprechend der Reaktionsordnung konzentrationsabhängig. Dadurch lassen sich die chemischen Effekte – wenn sie erst einmal zur Messung gelangen – relativ leicht von anderen Relaxationserscheinungen unterscheiden. Die technischen Schwierigkeiten derartiger Messungen sind vor allem dadurch bedingt, daß der Effekt sehr klein ist. Es waren Feldstärken bis zu 3×10^5 Volt/cm (Durchschlagsgrenze) erforderlich und die Genauigkeit in $\text{tg}\delta$ (Verlustwinkel) mußte Bruchteile von 10^{-6} betragen. Meine Mitarbeiter Klaus Bergmann^[35] und Leo De Maeyer^[36] haben eine derartig genaue Methode ausgearbeitet. In Abbildung 6 sind einige von Julian Suarez^[37] gemessene Absorptionskurven ($\text{tg}\delta$ als Funktion der Frequenz des Wechselfeldes) wiedergegeben. Sie beziehen sich auf die Kopplung zweier Assoziationsreaktionen von Wasserstoffbrückenbildnern in unpolaren Lösungsmitteln. Leider ist die Methode auf polare Lösungsmittel (wegen der zu hohen Leitfähigkeit) nicht ohne weiteres anwendbar, doch stehen hier Impulsmethoden zur Verfügung, wie im Abschnitt 6 noch gezeigt wird.

Die dielektrische Methode hat dadurch große Bedeutung erlangt, daß sie eine direkte Untersuchung der Kinetik der Wasserstoffbrückenbildung ermöglicht. So läßt sich mit Hilfe dieser Methode auch die Kinetik der Basenpaarung in Nukleinsäuren in ihren Einzelschritten direkt verfolgen.^[38] Im Falle langkettiger Makromoleküle kann der Fall eintreten, daß die Orientierung eine längere Zeit benötigt als die chemische Reaktion. In diesem Fall gibt sich die chemische Relaxation bereits in linearen Termen zu erkennen. Gerhard Schwarz benutzte eine solche Methode (die eine Überlagerung des starken Gleichfeldes nicht benötigt) zur Untersuchung der Kinetik von Strukturumwandlungen in Polypeptiden.^[39]

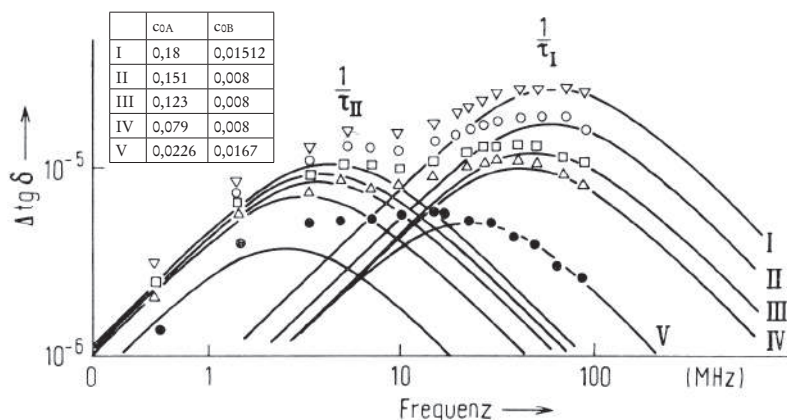
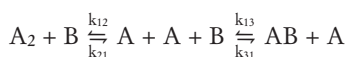


Abbildung 6: Dielektrische Absorption in starken Feldern als Folge chemischer Relaxation. (Inkrement des Verlustwinkels $\Delta \text{tg} \delta$ als Funktion der Frequenz). Die beiden Maxima resultieren aus einer Relaxation der angegebenen gekoppelten chemischen Umwandlungen.

$$\frac{1}{\tau_I} \quad \frac{1}{\tau_{II}}$$



A = ϵ -Caprolactam; B = 2-Aminopyrimidin; in Cyclohexan bei 22° C und 200 kV/cm. Konzentrationsparameter c_{0A} , c_{0B} .

6. Es geht noch »einfacher«

Die periodischen Relaxationsverfahren haben unsere Kenntnisse über die Kinetik chemischer Reaktionen, insbesondere im Zeitbereich zwischen Mikro- und Nanosekunden sehr bereichert; doch ist ihre Anwendung immer auf spezifische Einzelfälle beschränkt geblieben. In vielen Fällen ist der Beitrag einer chemischen Umwandlung zu den thermodynamischen Parametern der gesamten Lösung (z. B. der Kompressibilität oder der dielektrischen Permittivität) so gering, daß eine genaue Messung unmöglich ist. Das gilt insbesondere, wenn man mehrstufige Umwandlungen vor sich hat, bei denen das Relaxationspektrum detaillierte Auskunft über die Zwischenstufen und damit

über den Mechanismus der Reaktion geben könnte. Hier sollte man versuchen, die chemische Umwandlung anhand spezifischer Eigenschaften der Reaktionspartner direkt zu verfolgen. Das Prinzip ist uns inzwischen geläufig; in seiner einfachsten Form läßt es sich folgendermaßen formulieren:

Man muß die Gleichgewichtskonstante schnell um einen konstanten (kleinen) Betrag verschieben und unmittelbar die Einstellung des neuen Gleichgewichts verfolgen.

Für die Umwandlungsgeschwindigkeiten erhalten wir dann ein System homogener, linearer Differentialgleichungen. Die Lösungen sind Exponentialfunktionen mit reellen negativen Argumenten.

Allerdings: Was in der Mathematik bzw. im physikalischen Prinzip einfach erscheint, ist nicht notwendigerweise auch in der technischen Ausführung einfach.

Obwohl wir inzwischen gelernt haben, derartige stufenartige Störungen (mit hoher Flankensteilheit) zu erzeugen, versuchten wir es zunächst mit sinusförmigen Einzelimpulsen. Als Störparameter zur Untersuchung elektrolytischer Dissoziationsgleichgewichte benutzten wir die elektrische Feldstärke. Bereits zu Beginn der dreißiger Jahre hatte M. Wien^[40] gezeigt, daß binäre Elektrolyte in starken Feldern eine erhöhte Dissoziation zeigen. Lars Onsager^[41] gab eine vollständige theoretische Deutung dieses »Dissoziationsfeldeffektes«. Abbildung 7 zeigt, wie man mithilfe kurzzeitiger Feldimpulse die Dispersion dieses Effektes messen und daraus die Relaxationszeit der chemischen Gleichgewichtseinstellung bestimmen kann. Die Amplituden der Gleichgewichtsverschiebung – gemessen als Leitfähigkeitsänderung – wurden mithilfe eines gemeinsam mit Josef Schoen^[42] entwickelten speziellen Nullverfahrens direkt bestimmt. Abbildung 8 zeigt die Dispersion der Amplitude des Feldeffektes als Funktion der Impulsdauer (bzw. der Kreisfrequenz einer stark gedämpften harmonischen Schwingung). Die damals benutzte Hochspannungsapparatur ist in Abbildung 9 zu sehen.

Zur Aufnahme einer Dispersionskurve bedarf es einer größeren Zahl von Einzelmessungen mit verschiedenen Impulslängen. Mithilfe eines Rechteckimpulses ließe sich dagegen die Relaxationszeit in einem einzigen Experiment bestimmen. Dieser Vorteil schien uns ausschlaggebend für die Bestimmung der Neutralisationsgeschwindigkeit. Hier läßt sich nur dann eine meßbare Gleichgewichtsstörung erzielen, wenn man von »sehr reinem« Wasser ausgeht, in dem 10^{-7} Mole H^+ - und OH^- -Ionen mit ca. 55 Molen H_2O im Gleichgewicht stehen. Eine Ver-

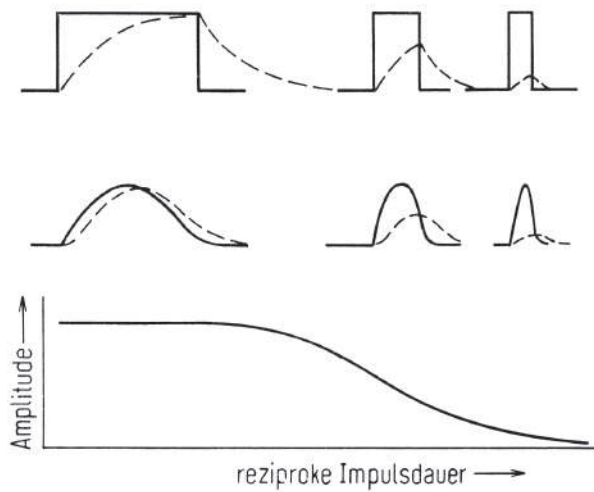


Abbildung 7: Relaxationsverhalten bei impulsartiger Gleichgewichtsstörung.

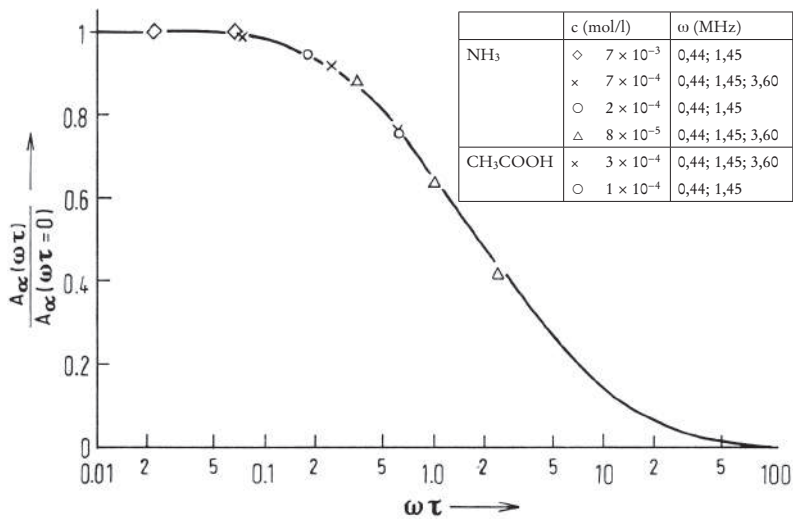


Abbildung 8: Dispersion des Dissoziationsfeldeffektes in den Systemen Ammoniak-Wasser und Essigsäure-Wasser. Aufgetragen ist die (normalisierte) Amplitudenänderung der Gleichgewichtsverschiebung (vgl. Abb. 7) als Funktion der (auf die Relaxationszeit bezogenen) reziproken Impulsdauer (ω = Kreisfrequenz des kritisch gedämpften Sinusimpulses, vgl. Lit. [42]).

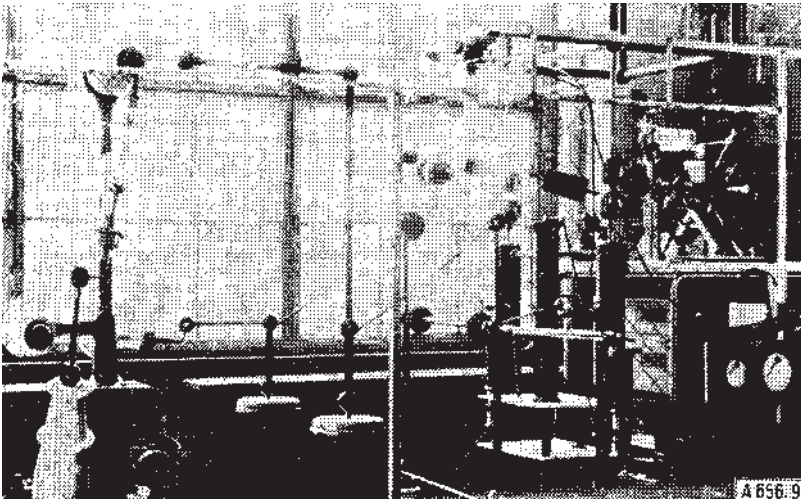


Abbildung 9: 200 kV-Hochspannungsanlage, Stoßkreis und Impedanzmeßbrücke, mit der 1953/54 die ersten chemischen Relaxationsmessungen unter Ausnutzung des Dissoziationsfeldeffektes (vgl. Abb. 8) ausgeführt wurden.

änderung der Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen läßt sich anhand der elektrischen Leitfähigkeit leicht verfolgen, solange keine ioni-schen Verunreinigungen in die Lösung gelangen. Das aber ist gerade der Fall, wenn man das hochgereinigte Wasser einer zu großen Zahl von Hochspannungsimpulsen aussetzt. Mithilfe eines Rechteckimpul-ses – erzeugt durch eine Doppelfunkenschaltung^[17] – ließ sich die chemische Relaxation der H_2O -Dissoziation und damit die Kinetik der Neutralisation erstmalig messen. Gleichzeitig konnten mithilfe einer stationären Feldmethode Dissoziationsgeschwindigkeiten (z. B. in Eis-kristallen) direkt gemessen werden,^[43] so daß die kinetischen Parame-ter des Transports und der Neutralisation von Protonenladungen in Wasserstoffbrückensystemen eindeutig festgelegt werden konnten.

7. Auf dem Wege zur »technischen Perfektion«

Heute verwenden wir fast ausschließlich stufenförmige Störungen, die sich für die Untersuchung komplizierter, vielstufiger Reaktionsmecha-nismen am besten eignen (Abb. 10). Das Relaxationsspektrum läßt sich hier unmittelbar anhand diskreter Stufen (bei logarithmischer Zeitaus-

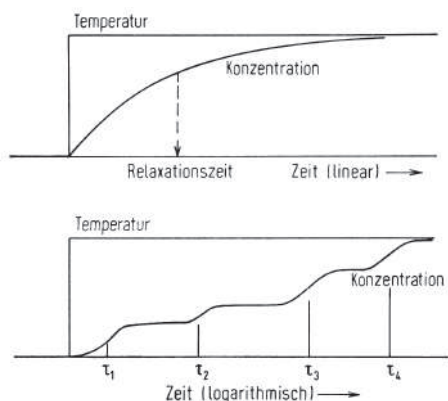


Abbildung 10: Relaxation als Folge einer Gleichgewichtsstörung durch Temperatursprung. Oben: Einzelner Relaxationsprozeß bei linearer Zeitauslenkung; unten: Relaxationsspektrum bei logarithmischer Zeitauslenkung.

lenkung) verfolgen. Abbildung 11 zeigt das Relaxationsspektrum einer biochemischen Reaktion. Bei dichter Stufenfolge (Relaxationskontinuum) ergeben sich eindeutig definierte Mittelwerte entweder aus dem Integral oder aus der Anfangsneigung der Relaxationskurve (Mittelwerte von τ bzw. $1/\tau$).^[44]

Die zeitliche Auflösung hängt ab von der erreichbaren Stufensteilheit wie auch von dem erreichbaren Signal-Rausch-Verhältnis. Abbildung 12 zeigt als Beispiel den von Georg Ilgenfritz aufgenommenen Feldeffekt von Oxyhämoglobin mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 50 Nanosekunden.^[45] Der rechteckige Feldimpuls wurde hier durch die Entladung eines Hochspannungskabels über zwei Funkenstrecken in Form einer Wanderwelle erhalten (Abb. 13).^[46]

Nach einem ähnlichen Prinzip lassen sich in einem Stoßrohr Druckwellen hoher Flankensteilheit erzeugen. Für die Gaskinetik ist das Stoßrohr heute ein Standardinstrument zur Untersuchung schneller Reaktionen.^[47] Abbildung 14 zeigt das Prinzip eines von Alexander Jost entwickelten Flüssigkeitsstoßrohrs zur Untersuchung schneller Reaktionen in Lösungen.^[48] Einfache Drucksprung-Methoden für Flüssigkeiten wurden u. a. von Hans Strehlow^[49] angegeben.

Vor allem sollten hier aber die Temperatursprungverfahren Erwähnung finden. Im Prinzip sehr einfach, sind sie in ihrer Anwendbarkeit zum Studium schneller chemischer Reaktionen besonders weitreichend. Es gibt zwei Wege zur Erzeugung von Temperatursprüngen: einmal

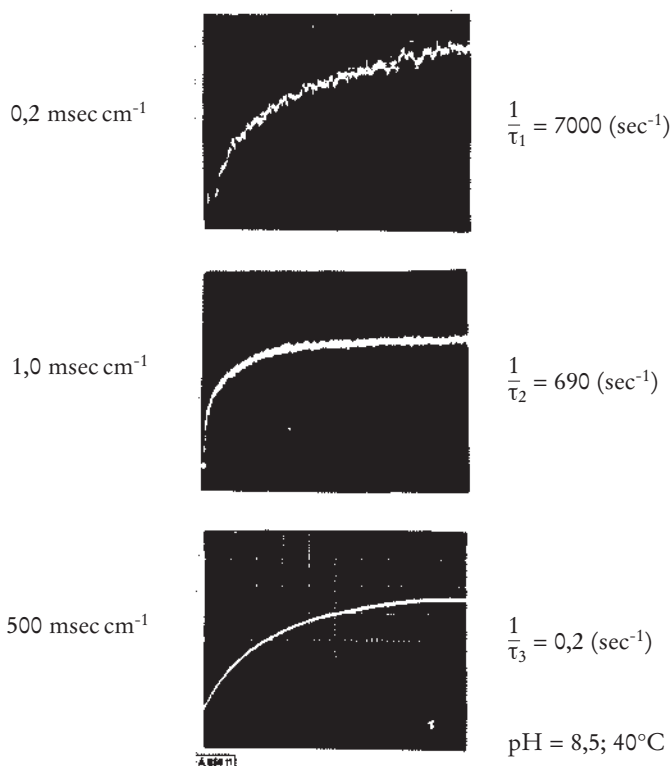


Abbildung 11: Oszillogramm eines Relaxationsspektrums mit drei Zeitkonstanten (System Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase + β -NAD). Das Spektrum beschreibt den Reaktionsmechanismus eines allosterischen Enzyms. Die Relaxationsmessungen erbrachten wichtige Aufschlüsse über das Wesen der allosterischen Steuerung (vgl. Lit. [66, 67, 68], s. auch Abb. 21 und 22).

die adiabatische Kompression oder Dilatation, zum anderen die Aufheizung durch elektrische Feldimpulse in Elektrolytsystemen. Für wässrige Lösungen ist – wegen des Dichtemaximums bei 4° C – die erstgenannte Methode ungeeignet. Elektrische Aufheizung lässt sich hier auf zweierlei Weise erreichen: 1) in Lösungen endlicher elektrolytischer Leitfähigkeit durch einen einfachen Stromimpuls, 2) im Falle beliebiger Leitfähigkeit durch Mikrowellenimpulse im X-Band-Bereich (Dispersion der H₂O-Orientierung). In beiden Fällen benötigt man starke Felder ($\approx 100 \text{ kV/cm}$). Das bedeutet im Falle der Mikrowellenheizung Radarimpulse mit Leistungen der Größenordnung Megawatt. Die Verfolgung der chemischen Umwandlung geschieht am besten mit-

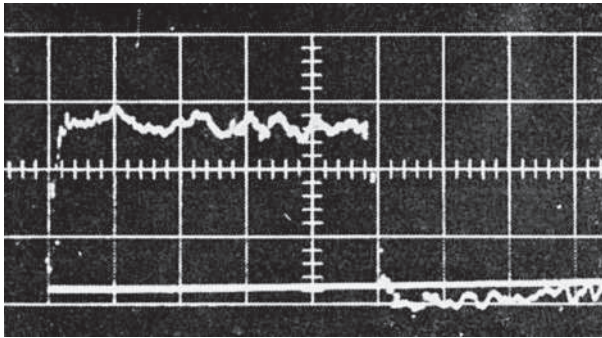


Abbildung 12: Oszillogramm des Dissoziationsfeldeffektes von Oxyhämoglobin (Zeitauslenkung 10^{-6} Sekunden/cm, Relaxationszeit ≈ 50 Nanosekunden). Die Messung wurde mit der in Abbildung 13 beschriebenen Methode ausgeführt. $\text{pH} = 8,9$; $\lambda_{\text{beob.}} = 577 \text{ nm}$; Feldstärke $= 75 \text{ kV cm}^{-1}$.

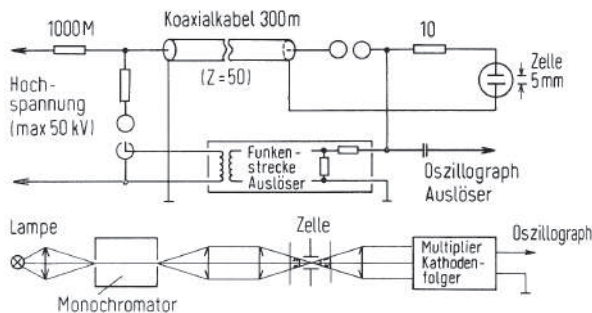


Abbildung 13: Elektrische Wanderwellen-Methode zur Untersuchung chemischer Relaxation. Der (rechteckige) Feldimpuls wird durch Entladung eines koaxialen Hochspannungskabels erzeugt (Laufzeit ca. $3 \mu\text{s}$). Das Kabel wird dabei durch die eine Funkenstrecke (oben links) mit einem der Impedanz des Kabels angepaßten Widerstand und durch die andere Funkenstrecke (oben rechts) mit der (hochohmigen) Meßzelle verbunden. Je nachdem, welche der beiden Funkenstrecken zuerst gezündet wird, lassen sich Impulszeiten erzeugen, die Bruchteile oder ein Vielfaches der Laufzeit betragen (im ersten Fall wird ein Teil der Energie im angepaßten Widerstand vernichtet, im zweiten Fall findet eine vielfache Reflexion an der Meßzelle statt). Die Registrierung des Feldeffektes geschieht spektralphotometrisch. (Die Apparatur wurde von Georg Ilgenfritz aufgebaut; Dissertation, Göttingen 1966).

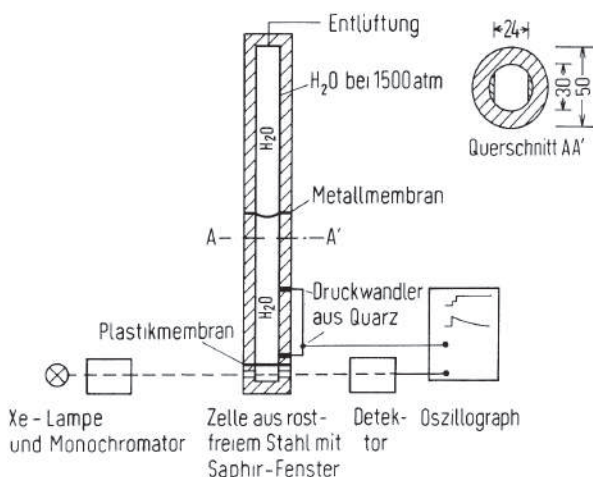


Abbildung 14: Mechanische Stoßwellen-Methode zur Untersuchung chemischer Relaxationseffekte in Flüssigkeiten. Die Methode ist das mechanische Analogon der in Abbildung 13 gezeigten elektrischen Stoßwellenmethode (die Laufzeit ist hier jedoch durch die um ca. 5 Größenordnungen geringere Schallgeschwindigkeit begrenzt). Das starkwandige Stoßrohr ist vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Die Stoßwelle entsteht beim Bersten der Metallmembran nach Erzeugung eines Druckes von ca. 1000 bis 1500 atm im oberen Teil des Rohres. Gemessen wird in der reflektierten Stoßwelle (Laufzeit von der Meßkammer bis zum oberen Ende und zurück: ca. 10^{-2} sec; Flankensteilheit $< 10^{-6}$ sec). Die Lösung in der Meßkammer (am unteren Ende des Rohres) ist durch eine für die Stoßwelle »transparente« Plastikmembran von der Rohrfüllung getrennt. Die Verfolgung der chemischen Reaktion geschieht spektralphotometrisch. (Die Apparatur wurde von Alexander Jost aufgebaut; Dissertation, Göttingen 1966, Lit. [48].)

hilfe optischer Verfahren (Spektralphotometrie, Fluorometrie, Polarimetrie). Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten (inhomogene Aufheizung in »elektrischen Linsen«, Kavitation im Gefolge von Stoßwellen, »Übersprechen« des Hochspannungsimpulses auf die elektrische Meßvorrichtung, ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis im Bereich kurzer Zeiten) konnte die Temperatursprungmethode schließlich zu einem Standardverfahren entwickelt werden, das sich heute weites- ter Anwendungsmöglichkeiten von der anorganischen bis zur biologischen Chemie hin erfreut. Das ist besonders der von Leo De Maeyer,^[50] Georg Czerlinski,^[51] Hartmut Diebler,^[52] Gordon Hammes,^[53] Roland Rabl^[54] und anderen Mitarbeitern geleisteten Entwicklungsarbeit zu verdanken. Abbildung 15 zeigt eine von Leo De Maeyer entwickel-

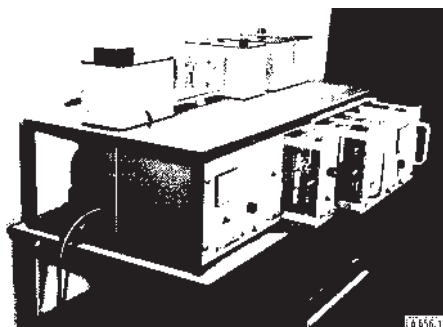


Abbildung 15: Abbildung einer heute gebräuchlichen – von Leo De Maeyer entwickelten und der Fa. Meßanlagen Studiengesellschaft, Göttingen, gebauten – Temperatursprunganlage. Im unteren Teil befinden sich Hochspannungsgenerator, Stoßkreis, Lampen und Multiplier-Stromversorgung sowie Verstärker. Der obere Teil besteht aus einem Spektralphotometer, in dessen Strahlengang die T-Sprung-Zelle angeordnet ist. Dieser Teil enthält austauschbare Bauelemente, die sich auch zu einem Fluorometer oder Polarimeter zusammensetzen lassen.

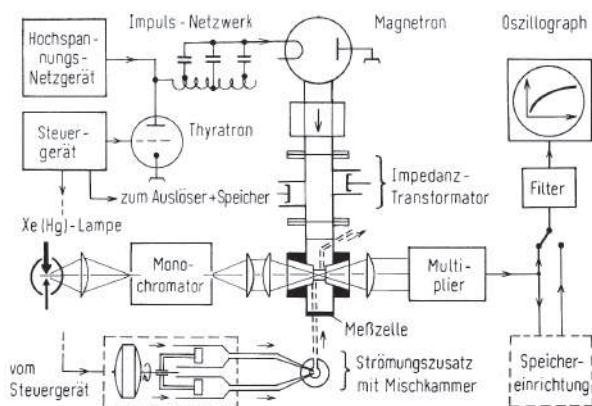


Abbildung 16: Schematisches Schaltbild einer Mikrowellen-Temperatursprunganlage. Die Temperatursprünge werden durch Mikrowellenimpulse aus einem Magnetronsender erzeugt (Frequenz 9,35 GHz, Leistung 0,6 MW, Impulsdauer 0,5 bis 3 μs , Temperatursprung 3 bis 15° C). Die an die Impedanz des Hohlleiters angepaßte optische Messzelle ist entweder eine »statische« Mikrozelle für einfache T-Sprung-Untersuchungen (Volumen 30 μl) oder eine Kapillare für Relaxationsuntersuchungen an strömenden, stationären Reaktionsgemischen. Im letzteren Falle kann der Temperatursprung mit einer Frequenz <300 Hz repetiert werden. Spektralphotometrische Auswertung (Entwicklung von Carl-Roland Rabl, Dissertation, Lit. [54]).

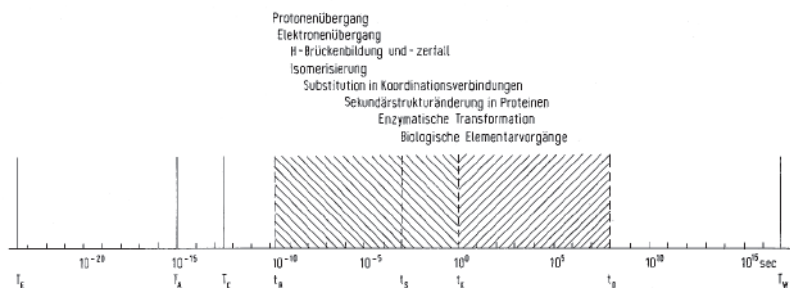


Abbildung 17: Der Zeitmaßstab des Chemikers (s. auch Lit. [56]).

T_E : Elementarzeit (Kerndimension/Lichtgeschwindigkeit); T_A : Zeitkonstante für Vorgänge in der Atomhülle (Anregung); T_C : Zeitgrenze für chemische Umwandlungen ($\sim h/kT$); t_R : Zur Zeit gültige untere Zeitgrenze für direkte Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen; t_S : Zeitgrenze für Strömungsmethoden; t_K : Klassische Zeitgrenze für Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen; t_D : »Lebensdauer« eines Doktoranden; T_W : Alter der Welt.

te (kommerziell erhältliche) T-Sprung-Apparatur. Abbildung 16 enthält das Prinzipschaltbild einer (von Roland Rabl und Leo De Maeyer entwickelten) Mikrowellen-T-Sprung-Anordnung.^[54] Zwei entscheidende Verbesserungen erlauben eine erhebliche Erweiterung des Anwendungsbereiches:

1) Anstelle einer statischen Meßzelle wird eine Strömungsanordnung benutzt, so daß Relaxationsmessungen auch an solchen Systemen ausgeführt werden können, die nicht im Gleichgewicht sind (jedoch einen stationären Zustand erreicht haben). Diese Verbesserung ist für die Untersuchung vieler biochemischer Reaktionsmechanismen von entscheidender Bedeutung.

2) Das durch die Beobachtungskapillare fließende stationäre Reaktionsgemisch kann mithilfe repetierter Mikrowellenimpulse periodisch aufgeheizt werden. Mithilfe eines »Time-sampling«-Verfahrens läßt sich eine »Mittelung« über viele Einzelmessungen und so eine wesentliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erreichen. Die entscheidende Begrenzung der bisherigen Methoden in der Anwendung auf chemische Reaktionssysteme betraf weniger den Zeitbereich als die Empfindlichkeit der Anzeige. Je genauer und empfindlicher man messen kann, umso mehr Reaktionsstufen werden einer direkten Analyse zugänglich gemacht (vgl. hierzu auch Lit. [55]).

Die gegenwärtigen Meßverfahren^[32] überdecken lückenlos den Zeit-

bereich zwischen Bruchteilen einer Nanosekunde und mehreren Sekunden. Sie verbinden damit den Zeitbereich der klassischen Kinetik mit dem Bereich der Molekülspektroskopie (Abb. 17). Viele der früher für »unmeßbar schnell« gehaltenen Reaktionen konnten damit in ihren Einzelschritten aufgeklärt werden. Einige Beispiele sollen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

8. Anwendungen

8.1 Für den Anorganiker:

Ein »periodisches System« von Reaktionsgeschwindigkeiten

Anwendungen der Relaxationsspektrometrie haben wir bereits an einzelnen Beispielen kennengelernt. Die Ladungsneutralisation in der Reaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ erfolgt in der Tat nahezu »augenblicklich«. Jede Begegnung zwischen den solvatisierten Ionen führt zur Vereinigung ($k = 1,4 \times 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bei 25° C). Dabei »tunnelt« das Proton durch eine ganze Kette von Wasserstoffbrücken, wie durch Messung an Eiskristallen direkt gezeigt werden konnte.^[43] Sind nun alle Reaktionen, die mit einer Neutralisation von Ladungen verknüpft sind, diffusionskontrolliert?

Schauen wir uns zunächst einmal in der anorganischen Chemie um. Hier finden wir viele Reaktionen, bei denen ein positiv geladenes Metallion sich mit einem negativ geladenen Liganden zu einem neutralen Komplex vereinigt. Gerade Reaktionen dieser Art werden in der Literatur häufig als »unmeßbar schnell« bezeichnet. Die eingangs erwähnte Aquokomplexbildung zwischen Mg^{2+} und SO_4^{2-} ist ein typisches Beispiel dieser Reaktionsklasse.

Ein Metallion in wässriger Lösung ist von einer oder mehreren Schalen koordinativ gebundener Wassermoleküle umgeben. Will es sich mit einem anderen Ion entgegengesetzter Ladung vereinigen, so muß dieses die Hydratschalen durchdringen, indem es sukzessive Wassermoleküle der verschiedenen Hydratschalen substituiert. Da die Wassermoleküle in der inneren Koordinationsschale am festesten gebunden sind, wird dieser Substitutionsschritt der langsamste sein. Relaxationsuntersuchungen an einer Vielzahl der verschiedensten Metallionen haben diese Annahme bestätigt. Der Mechanismus der schrittweisen Substitution gibt sich durch ein Relaxationsspektrum mit mehreren Zeitkonstanten zu erkennen.^[57] Den Chemiker interessiert vor allem die Substitution in der inneren Koordinationsschale. Spezifische Eigen-

Ce ³⁺ 9·10 ⁷	Pr ³⁺ 9·10 ⁷	Nd ³⁺ 9·10 ⁷	Pm ³⁺	Sm ³⁺ 9·10 ⁷	Eu ³⁺ 8·10 ⁷	Gd ³⁺ 5·10 ⁷	Tb ³⁺ 3·10 ⁷	Dy ³⁺ 2·10 ⁷	Ho ³⁺ 1·10 ⁷	Er ³⁺ 1·10 ⁷	Tm ³⁺ 1·10 ⁷	Yb ³⁺ 1·10 ⁷	Lu ³⁺ 1·10 ⁷
---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

schaften des Metallions wie Ladung, Radius, Koordinationszahl und Elektronenstruktur sollten in diesem Schritt unmittelbar zum Ausdruck kommen.

38

bewirkt eine Labilisierung der Koordinationsschale und damit eine Beschleunigung der Reaktion (vgl. Lanthanoiden). Spezifische Einflüsse der Elektronenstruktur geben sich nur bei den Übergangsmetallen zu erkennen (Auffüllung der d-Schale). V^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen zeigen auffallend langsame Substitutionsgeschwindigkeiten als Folge einer besonders starken Ligandenfeldstabilisierung im Übergangszustand.^[59] Cr^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen dagegen sind äußerst substitutionslabil aufgrund einer Verzerrung der oktaedrischen Struktur als Folge des Jahn-Teller-Effektes.^[59] Abbildung 18 zeigt, daß die meisten Geschwindigkeitskonstanten der Substitution im Bereich von 10^3 bis 10^9 sec^{-1} liegen. Der Mechanismus vieler anorganischer Reaktionen konnte daher erst nach Einführung der Relaxationsmethoden einer experimentellen Bestimmung zugänglich gemacht werden.

8.2 Für den Organiker: Ungenützte Möglichkeiten

Noch erfolgreicher erwies sich die Methode bei der Messung der Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen. Die Kinetik der Protonenübertragung konnte an einer großen Zahl von organischen Säuren und Basen ausführlich studiert werden.^[60] Diese Untersuchungen führten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Säure-Base-Katalyse und ermöglichen eine Erweiterung und Verallgemeinerung der Brönstedschen Relationen.^[61]

Wir betrachten im folgenden ein Beispiel: Die Keto-Enol-Umwandlung heterozyklischer Verbindungen, z.B. der Barbitursäure (Abb. 20).^[62] Das Anion dieser Säure (Enolat: E^-) kann ein Proton entweder am $O^{(-)}$ - oder am $C^{(-)}$ -Atom anlagern. Die erste Reaktion führt zum Enol (EH), die zweite zum Keton (KH). Es gilt das in Abbildung 19 angegebene Reaktionsschema. Beide Reaktionen erfolgen so schnell, daß sie sich mit klassischen Methoden nicht verfolgen lassen. Löst man Barbitursäure ($pK \approx 4,0$) in Wasser, so stellt sich das Ionisationsgleichgewicht (Leitfähigkeit) »unmittelbar« ein. Relaxationsmessungen mit der elektrischen Feldmethode zeigten, daß die Enolbildung durchweg eine diffusionskontrollierte Reaktion ist ($k \approx 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), wie die meisten protolytischen Rekombinationsprozesse. Eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeit dieses Schrittes wird schwierig, wenn nur wenig Enol neben einem großen Überschuß an Keton vorliegt. Mißt man die Relaxationszeit in einem solchen System, so findet man bei niedrigen Konzentrationen von H^+ und E^- eine Reaktion

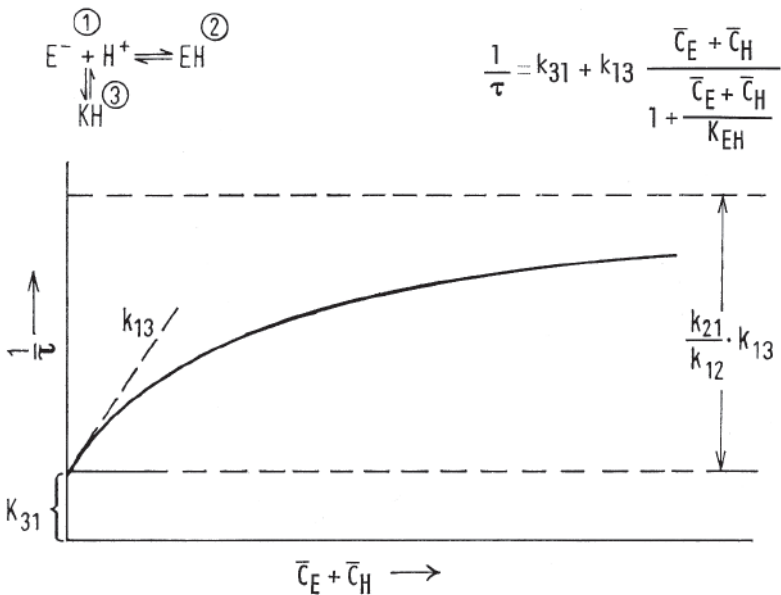


Abbildung 19: Reziproke Relaxationszeit eines Keto-Enol-Gleichgewichtes. Das Reaktionsschema ergibt ein Relaxationsspektrum mit zwei Zeitkonstanten. Die Einstellung des Enolgleichgewichtes ist sehr schnell im Vergleich zur Einstellung des Ketogleichgewichtes. Die kürzere Relaxationszeit ist daher von der in Abbildung 4 gezeigten Form: $1/\tau = k_{12} (\bar{c}_E + \bar{c}_H) + k_{21}$. Die längere Relaxationszeit ist ebenfalls von dieser Form, solange $\bar{c}_E$ und $\bar{c}_H$ klein gegen K_{EH} sind (dann ist so wenig EH vorhanden, daß sich das Keto-Gleichgewicht unabhängig einstellen kann). Bei hohen Konzentrationen von E^- und H^+ ist jedoch das schnell eingestellte Enolgleichgewicht immer an die Ketoreaktion gekoppelt. $1/\tau$ geht schließlich gegen einen konstanten Grenzwert, wie er für eine Reaktion 1. Ordnung (nämlich $EH \rightleftharpoons KH$) charakteristisch ist. (Im Falle einer Basenkatalyse durch E^- ist der Grenzwert durch Extrapolation zu bestimmen.) Diese Methode erlaubt die Bestimmung sämtlicher kinetischer Konstanten sowie eine sehr genaue Festlegung beider Gleichgewichtskonstanten (und damit auch des Keto-Enol-Verhältnisses, selbst wenn eine Form in großem Überschuß vorhanden ist und beide Reaktionen schnell verlaufen).

zweiter Ordnung, nämlich die Bildung von KH aus E^- und H^+ . Der zweite Schritt $E^- + H^+ \rightleftharpoons EH$ ist hier vernachlässigbar. Bei hohen Konzentrationen von E^- und H^+ erreicht man aber schließlich einen Zustand, in dem die Enolkonzentration sehr viel größer wird als die Enolatkonzentration. Dann findet man praktisch nur noch die Umwandlung

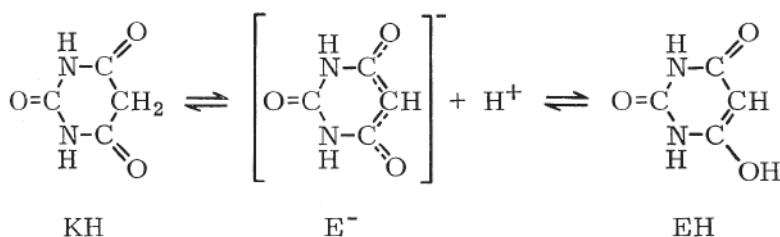


Abbildung 20: Keto-Enol-Umwandlung heterozyklischer Verbindungen am Beispiel der Barbitursäure.

von KH in EH ($\text{E}^- + \text{H}^+$ als stationärer Zwischenzustand), also eine Reaktion 1. Ordnung (die allerdings noch durch E^- basenkatalysiert sein kann). Der Übergang vom Reaktionstypus 2. Ordnung ($1/\tau$ steigt linear mit $[\text{E}^- + \text{H}^+]$) zum Typus 1. Ordnung ($1/\tau = \text{const.}$) ist in Abbildung 19 dargestellt. Relaxationsmessungen mithilfe der Temperatursprungmethode konnten diesen Kurvenverlauf für die Barbitursäure verifizieren.^[62]

Es zeigte sich, daß im Falle schneller Keto-Enolumwandlungen diese Methode eine quantitative Bestimmung kleiner Enolmengen neben einem großen Überschuß an Keton erlaubt. Steigung und Ordinatenabschnitt des linearen Teils der Kurve in Abbildung 19 ergeben die kinetischen Konstanten der Ketoreaktion. Der Plateauwert erhält die Gleichgewichtskonstante des Enols. Andere Methoden versagen im allgemeinen, wenn die Dissoziationskonstante des Enols sehr viel größer als die des Ketons wird und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Keton und Enol schnell erfolgt.

8.3 Für den Biochemiker: »Intelligente Moleküle«

Das Hauptanwendungsgebiet der Relaxationsspektrometrie liegt heute in der Biologie. Verschiedene Meßverfahren sind allein zum Zwecke der Untersuchung komplexer biologischer Reaktionsfolgen wie auch einzelner spezifischer Elementarschritte entwickelt worden. Die geringe Störung, der das System unterworfen wird, erlaubt es, Vorgänge in ihrem natürlichen Ablauf zu »belauschen«, ohne dabei die relativ engen Grenzen der »Lebensbedingungen« zu sprengen.

Natürlich waren es die Enzyme, die Schlüsselsubstanzen des gesamten Stoff- und Energiehaushaltes einer Zelle, die unser Interesse zuerst

beanspruchten. Waren früher nur die Bruttogeswindigkeiten der enzymatischen Katalyse dem Biochemiker zugänglich, so konnte man nun in die »Feinstruktur« der Reaktionsmechanismen eindringen.

Hier tat sich eine neue Welt auf: eine Welt »wohldurchdachter«, ökonomisch arbeitender molekularer »Maschinen«. Die Moleküle des Anorganikers können nur »ja« oder »nein« sagen, indem sie reagieren oder nicht. Gelegentlich mögen sie sich auch ein »vielleicht« zurufen, wenn sie vorübergehend eine »unspezifische« Wechselwirkung eingehen; aber sie können nur wenig damit anfangen, denn sie »vergessen« alles wieder, sobald sie sich nur voneinander entfernen. Anders die Moleküle des Biochemikers; sie können »lesen«, »programmieren«, »regeln«, verschiedene Funktionen »korrelieren«, ja sie können sogar »lernen«. Dazu ein Beispiel:

Die Biochemiker haben sich lange Zeit den Kopf darüber zerbrochen, wie es zu verstehen ist, daß gewisse Enzyme ihre Substrate nicht nach dem Massenwirkungsgesetz binden (wie es sich für ein richtiges Molekül gehört), sondern ein kooperatives Verhalten zeigen, obwohl die einzelnen bindenden Gruppen so weit voneinander entfernt sind, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen auszuschließen ist.

In diesem Falle ist die Affinität (oder »Zuneigung«) der Enzyme zu ihren Substraten offenbar zunächst nur mäßig, d. h. die ersten Substratmoleküle werden nur mit relativ kleiner Affinität gebunden; doch es gelingt ihnen, die »Zuneigung« der Enzyme zu wecken. Sie wächst mit dem Angebot an Substratmolekülen, so daß schließlich – nahe der Sättigung – alle Substratmoleküle mit hoher Affinität gebunden werden. Die Wechselwirkung des Hämoglobins mit dem Sauerstoff ist ein solcher Fall. In der Lunge, bei hohem O_2 -Angebot, erfolgt eine vollständige (kooperative) Sättigung. Sinkt aber der O_2 -Partialdruck unter eine bestimmte Grenze, so zeigt sich das Hämoglobin plötzlich desinteressiert und gibt allen Sauerstoff wieder ab. Mißt man die Sättigung des Enzyms mit dem Substrat als Funktion der Substratkonzentration, so findet man eine sigmoide anstelle einer hyperbolischen Kurve, wie sie nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre.^[63]

Monod, Changeux und Wyman^[64] haben ein Modell zur Erklärung dieser kooperativen Wechselwirkung vorgeschlagen. Sie gehen davon aus, daß das aus mehreren Untereinheiten bestehende Enzym in zwei verschiedenen räumlichen Konformationen vorliegen kann, einer Konformation mit hoher Affinität für das Substrat oder den Aktivator (bzw. mit hoher katalytischer Wirksamkeit) und einer Form mit niedriger

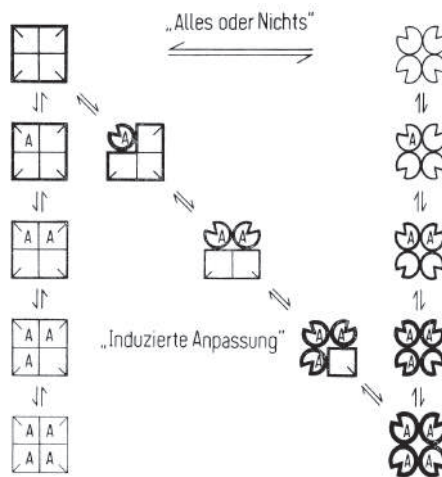


Abbildung 21: Reaktionsschema der allosterischen Enzymsteuerung. Das Enzym besteht aus vier identischen Untereinheiten. Quadrate und Kreise deuten zwei verschiedene Konformationen an, von denen nur eine (Kreis) zur Umwandlung des Substrats befähigt, also katalytisch wirksam sein soll (angedeutet durch die »Öffnung« einer in der quadratischen Form »geschlossenen« Bindungsstelle). Die Konformationsänderung wird »gesteuert« durch die Bindung eines »Aktivators« A. Zwei alternative Mechanismen sind hier dargestellt.

1. Die Konformationsänderung beider Formen, die eine verschiedene Affinität für A haben, erfolgt immer kooperativ nach einem »Alles oder Nichts«-Gesetz, wobei jedoch in Abwesenheit von A der quadratische, bei Sättigung mit A jedoch der kreisförmige Zustand bevorzugt wird (Monod et al. Lit. [64]).
2. Die Konformationsänderung der Untereinheiten erfolgt unabhängig voneinander, muß aber durch Bindung von A in der betreffenden Untereinheit erst »induziert« werden. A kann daher nur in einer Konformationsform gebunden werden. Die induzierte Konformationsänderung beeinflusst das Verhalten der Nachbareinheiten und bewirkt dadurch ebenfalls kooperatives Bindungsverhalten (Koshland et al. Lit. [65]). Beide Fälle sind natürlich nur idealisierte Grenzfälle eines allgemeineren Reaktionsschemas (Lit. [66]).

Affinität (bzw. niedriger katalytischer Wirksamkeit). In Abbildung 21 sind die beiden verschiedenen Konformationen schematisch durch Quadrate bzw. Kreise dargestellt; die Populationshäufigkeit der verschiedenen Stufen ist durch die Strichstärke angedeutet. In einer gegebenen Konformation binden alle Untereinheiten mit gleicher Affinität; die Bindungsstellen sind so weit voneinander entfernt, daß sie keinen direkten Einfluß aufeinander ausüben. Die Anordnung der Untereinheiten ist symmetrisch. Es wird angenommen, daß sämtliche Unterein-

heiten in der gleichen Form vorliegen und daß diese sich nur nach einem »Alles oder Nichts«-Gesetz ändern kann. Hybride werden ausgeschlossen, da die Umwandlung einer einzelnen Untereinheit das »Raster« der Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten empfindlich stören würde. Ein solches Modell läßt sich mit Hilfe von drei Parametern beschreiben und in perfekter Weise den gemessenen sigmoiden Bindungskurven anpassen. Diese drei Parameter beschreiben die Bindung des Substrats in den beiden Formen, sowie deren Isomerisierung.

Das Monodsche Modell erfordert eine Reihe von Annahmen, deren Berechtigung sich experimentell überprüfen läßt. Von D. Koshland und Mitarbeitern^[65] ist ein alternatives Modell vorgeschlagen worden, bei dem ebenfalls mit Hilfe von drei Parametern sich eine genaue Reproduzierung der Bindungskurven erreichen läßt. Eine solche Alternative ist der in der Diagonale von Abbildung 21 dargestellte »*induced fit*«-Mechanismus, bei dem die Strukturumwandlung einer Untereinheit immer mit einer Substrat- bzw. Aktivatoraufnahme in der betreffenden Untereinheit verknüpft ist. Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Modellen kann mit Hilfe von Relaxationsmessungen herbeigeführt werden. Im Relaxationszeitspektrum lassen sich die einzelnen Schritte der Reaktion im Detail analysieren, und man kann die nicht zutreffenden Mechanismen ausschließen.^[66]

Für das Enzym Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase – ein Schlüsselenzym der Glykolyse – konnte mein Mitarbeiter Kasper Kirschner zeigen, daß der von Monod, Changeux und Wyman postulierte Mechanismus zutrifft.^[67] Sämtliche Werte für die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Stufen ließen sich angeben.^[68] Das gemessene Relaxationsspektrum war bereits in Abbildung 11 gezeigt worden. Für Hämoglobin ist dieser Mechanismus nicht in so einfacher Weise erfüllt, und es ergeben sich Abweichungen in Richtung auf den von Koshland und Mitarbeitern vorgeschlagenen alternativen Mechanismus.^[69] Es zeigte sich dabei, daß beide Modelle die beiden möglichen Grenzfälle eines und desselben allgemeineren Schemas darstellen (Abb. 21) und man kann die Bedingungen angeben, unter denen sich das System in der Nähe des einen oder anderen Grenzfalles aufhalten würde.^[66]

Diese Untersuchungen haben sich als sehr wichtig erwiesen. Denn wie Abbildung 22 zeigt, kann ein solcher Mechanismus Eigenschaften erklären, die wir sonst keineswegs auf der Ebene der Moleküle antref-



Abbildung 22: Vergleich eines allosterischen Enzyms (nach Abb. 21) mit einem elektronischen Schaltelement. Der Aktivator hat die Rolle eines Steuergitters. Der Umsatz des Substrats in ein Reaktionsprodukt entspricht dem zu steuernden Strom. T und R bezeichnen die verschiedenen Konformationen des Enzyms (T z. B. Quadrate; R Kreise in Abb. 21). Die enzymatische Aktivität ist auf die R-Form beschränkt, d. h. in der T-Form findet kein Umsatz statt (vgl. auch Lit. [66]).

fen und eigentlich erst durch die von Menschenhand geschaffenen Schalt- und Regelemente der Elektronik und Transistortechnik kennengelernt haben. Daß derartige Eigenschaften in der Biologie auftreten, ist seit langem bekannt. Daß aber diese Eigenschaften einzelnen – und zwar programmierten – Molekülen zukommen und nicht die Folge einer komplexen Vielfalt von untereinander gekoppelten Reaktionen sind, ist eine neue Erkenntnis, die durch die quantitative Analyse der molekularen Mechanismen gesichert ist.

Eine Vielzahl von Enzymen ist in dieser Weise in verschiedenen Laboratorien innerhalb der letzten Jahre analysiert worden.^[70,71,72] Ich möchte hier besonders die Arbeiten von Britton Chance^[73] und seiner Schule sowie auch die Arbeiten von H. T. Witt und seiner Schule^[74] über den Mechanismus der Photosynthese hervorheben.^[72]

Aber auch andere Klassen biologischer Makromoleküle sind im Detail untersucht worden, so zum Beispiel Nukleinsäuren und Lipide. Besonders interessant ist die Dynamik der Code-Übertragung in Nuk-

leinsäuren.^[66,75,76] Hier treffen wir wiederum äußerst schnelle Reaktionen an. Die Lebensdauer eines Basenpaares zählt nach Bruchteilen von Mikrosekunden. Das Lesen einer Code-Sequenz macht von diesen Reaktionsschritten Gebrauch. Die Replikation mit einer Vielzahl korrelierter Einzelschritte pro Code-Einheit (wie ablesen, Bindung knüpfen, transportieren) vollzieht sich in Bruchteilen von Millisekunden.

9. Wo geht die Reise hin

Wir beginnen gerade zu verstehen, wie molekulare Reaktionssysteme einen Weg gefunden haben, »sich selbst« zu organisieren. Wir wissen, daß Prozesse dieser Art schließlich zur Entstehung des Lebenszyklus geführt haben und daß am (vorläufigen?) Ende dieser Entwicklung der Mensch mit seinem Zentralnervensystem, d. h. seinem Gedächtnis, seinem Verstand und seiner Seele steht, der sich gerade anschickt, diese Entwicklung mit seinem Bewußtsein zu erfassen. Dazu bedarf es des Eindringens in die kleinsten Einheiten von Raum und Zeit; dazu bedarf es aber auch neuer Ideen, die diese aus der Physik uns geläufigen Koordinaten nutzbar machen zum Verständnis dessen, was bis in unser Jahrhundert hinein jenseits von Raum und Zeit zu liegen schien.

10. Epilog

In der vorliegenden Schilderung sind vielleicht einige Voraussetzungen, die für die Entwicklung der gesamten Idee essentiell waren, etwas zu kurz gekommen. Dankbar erinnere ich mich meiner Lehrer und Förderer: Arnold Eucken, Ewald Wicke, Karl Friedrich Bonhoeffer und Carl Wagner, die mir den Weg wiesen und meine Arbeiten selbstlos förderten. Karl Friedrich Bonhoeffer war es, der die Weichen von der physikalischen Chemie zur Biologie stellte. Vieles, was ich beschrieben habe, baut auf den grundlegenden Arbeiten von Lars Onsager, Josef Meixner und vielen anderen auf, die nicht zitiert werden konnten. Vieles wurde von genannten und ungenannten Kollegen und Mitarbeitern erarbeitet, von denen ich stellvertretend nur zwei hervorheben möchte: Konrad Tamm und Leo De Maeyer.

Literatur

- [1] A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsges., Leipzig 1949, Bd. II/2, S. 1135.
- [2] P. Langevin, Ann. Chim. Physique 28, 433 (1903).
- [3] M. v. Smoluchowsky, Physik. Z. 17, 557, 585 (1916).
- [4] A. Einstein, Ann. Physique 17, 549 (1905); 19, 289, 371 (1906).
- [5] L. Onsager, J. chem. Physics 2, 599 (1934).
- [6] P. Debye, Trans. electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
- [7] H. Hartridge und F. J. W. Roughton, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 104, 376 (1923).
- [8] B. Chance in »Technique of Organic Chemistry« (Ed. A. Weissberger) Interscience, New York 1963, Vol. VIII/2, S. 728.
- [9] L. Liebermann, Physic. Rev. 76, 1520 (1949).
- [10] O. B. Wilson und R. W. Leonhard, J. acoust. Soc. America 26, 223 (1954).
- [11] L. Hall, J. acoust. Soc. America 24, 704 (1952).
- [12] a) W. Nernst, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 428 (1927); b) N. Bjerrum, Dansk. Mat. fys. Medd. VII, 9 (1926).
- [13] K. Tamm und G. Kurtze, Nature (London) 168, 346 (1951); Acustica 3, 33 (1953).
- [14] M. Eigen, G. Kurtze und K. Tamm, Z. Elektrochem. 57, 103 (1953).
- [15] M. Eigen, Z. physik. Chem. N. F. 1, 176 (1954).
- [16] K. Tamm, G. Kurtze und R. Kaiser, Acustica 4, 380 (1954).
- [17] M. Eigen und L. De Maeyer, Z. Elektrochem. 59, 986 (1955).
- [18] M. Eigen, Discuss. Faraday Soc. 24, 25 (1957).
- [19] M. Eigen und K. Tamm, Z. Elektrochem. 66, 107 (1962).
- [20] A. Einstein, Sitzber. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 1920, 380.
- [21] W. Nernst, siehe Dissertation F. Keutel, Berlin 1910; E. Grüneisen und E. Goens, Ann. Phys. 72, 193 (1923).
- [22] K. F. Herzfeld und F. O. Rice, Phys. Rev. 31, 691 (1928); vgl. auch G. W. Pierce, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 60, 271 (1925).
- [23] H. O. Kneser, Ann. Physique 11, 761, 777 (1931).
- [24] J. Lamb und J. Sherwood, Trans. Faraday Soc. 51, 1674 (1966).
- [25] R. O. Davies und J. Lamb, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 11, 134 (1957).
- [26] H. J. Bauer, H. O. Kneser und E. Sittig, Acustica 9, 181 (1959), G. Sessler, ibid. 10, 44 (1960).

- [27] L. Onsager, *Physic. Rev.* 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
- [28] I. Prigogine: *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, Paris 1947; S. R. De Groot und P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam 1962.
- [29] J. Meixner, *Ann. Physique* 43, 470 (1943).
- [30] J. Meixner, *Kolloid-Z.* 134, 3 (1953).
- [31] K. Tamm, *Z. Elektrochem.* 64, 73 (1960).
- [32] M. Eigen und L. De Maeyer in »Technique of Organic Chemistry« (Ed. A. Weissberger) Interscience, New York 1963, Vol. VIII/2, S. 895.
- [33] F. Eggers, *Acustica* 19, 323 (1968).
- [34] K. Bergmann, M. Eigen und L. De Maeyer, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 819 (1963).
- [35] K. Bergmann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 826 (1963).
- [36] L. De Maeyer, *Methods in Enzymology*, Academic Press Inc., New York, im Druck
- [37] J. Suarez, *Dissertation Technische Hochschule Braunschweig* 1967; L. De Maeyer, M. Eigen und J. Suarez, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3157 (1968).
- [38] M. Eigen und T. Funck, in Vorbereitung.
- [39] G. Schwarz und J. Seelig, *Biopolymers*, im Druck.
- [40] M. Wien und J. Schiele, *Z. Physik* 32, 545 (1931).
- [41] L. Onsager, *J. chem. Physics* 2, 599 (1934).
- [42] M. Eigen und J. Schoen, *Z. Elektrochem.* 59, 483 (1955).
- [43] M. Eigen und L. De Maeyer, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A* 247, 505 (1958): s. auch M. Eigen, L. De Maeyer und H. Ch. Spatz, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 68, 19 (1964).
- [44] G. Schwarz, *Rev. modern Physics* 40, 206 (1968).
- [45] G. Ilgenfritz, in Vorbereitung.
- [46] G. Ilgenfritz und L. De Maeyer, in Vorbereitung.
- [47] E. F. Greene und J. P. Toennies, *Chemical Reaction in Shock Waves*, Edward Arnold, London 1964.
- [48] A. Jost, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1057 (1966).
- [49] H. Strehlow und H. Wendt, *Inorganic Chemistry* 2, 6 (1963).
- [50] L. De Maeyer, vorgetragen auf dem 1968 Spring Meeting of the Optical Society of America (13.-16. März, 1968) Washington.
- [51] G. Czerlinski und M. Eigen, *Z. Elektrochem.* 63, 652 (1959).
- [52] H. Diebler, *Dissertation, Universität Göttingen* 1960.
- [53] G. G. Hammes und J. I. Steinfeld, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4639 (1962).

- [54] R. Rabl, Dissertation in Vorbereitung.
- [55] M. Eigen in Nobel Symposium 5 »Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics« (Ed. S. Claesson), Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967, S. 477.
- [56] M. Eigen, Jahrbuch d. Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. 1966, S. 40.
- [57] M. Eigen, Z. Elektrochem. 64, 115 (1960); H. Diebler und M. Eigen, Proc. 9th Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel 1966, S. 360.
- [58] M. Eigen und R. G. Wilkins, Advances Chem. Ser. 49, 55 (1965).
- [59] M. Eigen, Pure and appl. Chem. 6, 97 (1963).
- [60] M. Eigen, W. Kruse, G. Maass und L. De Maeyer, Progr. Reaction Kinetics 2, 285 (1964).
- [61] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 589 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 1 (1964).
- [62] M. Eigen, G. Ilgenfritz und W. Kruse, Chem. Ber. 98, 1623 (1965).
- [63] G. S. Adair, J. biol. Chemistry 63, 529 (1925).
- [64] J. Monod, J. Wyman und P. Changeux, J. molecular Biol. 12, 88 (1965).
- [65] D. E. Koshland, G. Nemethy und D. Filmer, Biochemistry 5, 365 (1966).
- [66] M. Eigen, Lit. [55], dort S. 333.
- [67] K. Kirschner, M. Eigen, R. Bittman und B. Voigt, Proc. nat., Acad. Sci. USA 56, 1661 (1966).
- [68] M. Eigen, G. Ilgenfritz und K. Kirschner, in Vorbereitung K. Kirschner, Current Topics of Microbiol., Vol. 44 (1968) im Druck.
- [69] T. M. Schuster, G. Ilgenfritz und M. Eigen, in Vorbereitung.
- [70] M. Eigen und G. G. Hammes, Advances in Enzymol. 25, 1 (1963).
- [71] P. Fasella und G. G. Hammes, Biochemistry 6, 1798 (1967); J. E. Eрман und G. G. Hammes, J. Amer. chem. Soc. 88, 5607, 5614 (1966).
- [72] M. Eigen, Quart. Rev. Biophysics 1, 3 (1968).
- [73] B. Chance, Lit. [55].
- [74] H. T. Witt, Lit. [55].
- [75] M. Eigen in »The Neurosciences, a Study Program« (Ed. F. O. Schmitt et al.), Rockefeller University Press, New York 1967, S. 130.
- [76] M. Eigen und D. Pörschke, in Vorbereitung.

Heinz Saedler

Biodiversität und Evolution morphologischer Neuheiten bei Pflanzen¹

Vor ca. 4,5 Milliarden Jahren entstand unser Planet, der bereits 0,7 Milliarden Jahre später von anaeroben Bakterien und *Archaea* bevölkert wurde. In den folgenden 1,5 Milliarden Jahren stieg der Sauerstoff-Spiegel von 0,1 % auf 1 %, so dass die nächsten 1,5 Milliarden Jahre von Algen dominiert wurden, die den Sauerstoff-Spiegel auf das heutige Niveau von 21 % ansteigen ließen. Mit der »Kambrischen Explosion« begann das Phanerozoikum, das Zeitalter der makroskopisch sichtbaren Lebewesen. Es umfasst die Zeitspanne von vor ca. 540 Millionen Jahren bis heute. Die ersten 400 Millionen Jahre dieser Periode sind durch massive Verluste der bis dahin entstandenen Diversität charakterisiert, so dass insgesamt nur eine geringe, fast konstante Biodiversität diese Zeitspanne kennzeichnet. Vier besonders dramatische Auslöschungseignisse waren für die Reduktion der Gattungen verantwortlich, bevor in den letzten rund 150 Millionen Jahren die Biodiversität rasant anstieg.

Mit dem Auftreten von *Homo sapiens* hat sich das Bild erheblich verändert. Systematisch hat er die Qualität von Habitaten ruiniert, so dass für seine »Mitbewohner« die Überlebenschancen stark eingeschränkt wurden und immer noch werden. Auf Grund dieser Bedrohung wird die Biodiversität fortschreitend reduziert, falls es nicht gelingt, Habitate wirksam zu schützen. Besonders die Habitatverluste in den Zentren der Biodiversität sind hier von Bedeutung (Details in Barthlott et al. 1999).

Das »Kommen und Gehen« von Arten zu erklären, bleibt eine wissenschaftliche Herausforderung. In diesem Beitrag soll es um die Fragestellungen gehen, was Biodiversität ist und wie sie gemessen werden kann, wie durch Evolution Biodiversität entsteht, welchen Wert die Biodiversität für den Menschen hat und wodurch sie bedroht ist.

¹ Vortrag beim XLAB Science Festival 2007.

Definition und Messung der Biodiversität

Allgemein gilt die Artenvielfalt als ein Maß für Biodiversität. Weltweite Untersuchungen an Hummeln ergaben, dass das Zentrum ihrer Artenvielfalt in Ecuador (Südamerika) liegt. Wurden jedoch dieselben Daten nicht in Bezug auf die Artenvielfalt ausgewertet, sondern auf die Vielfalt der Merkmale der Hummeln, dann lag das Zentrum in Kaschmir (Asien). Mit anderen Worten: Biodiversität ist mehr als das Zählen von Arten. Eine mögliche, von vielen Wissenschaftlern akzeptierte Definition lautet: Biodiversität ist die Vielfalt des Lebens auf allen Ebenen, von Genen bis hin zu Ökosystemen, einschließlich der ökologischen und evolutionären Prozesse, die diese Vielfalt erhalten.

Eine derart komplexe Definition erfordert einen multidisziplinären Ansatz der Messung von Biodiversität. Die Methoden sollten die verschiedenen Niveaus der Definition berücksichtigen und die Erhebung von genetischen, molekularen, taxonomischen, ökologischen und geologischen Daten ermöglichen, die dann in eine recherchierbare Datenbank zu integrieren sind. Das stellt eine Herausforderung für die Wissenschaft dar.

An der genetischen Diversität von *Melampyrum sylvaticum* (Wald-Wachtelweizen), einer Art, die in Skandinavien, Nordosteuropa und in den höheren Lagen der Gebirge verbreitet ist, soll dies erläutert werden (Wunder et al. 2010). *M. sylvaticum* ist ein gelb blühender Halb-Schmarotzer, der häufig auf Wurzeln von Fichten parasitiert. Hummeln, hauptsächlich *Bombus pascuorum*, die eine Reichweite von ca. 1 km haben, befruchten diese Art, die daher wie die meisten *Melampyrum*-Arten als Fremdbefruchter gilt. In Höhenlagen über 1800 m allerdings sind Hummeln seltener anzutreffen. Daher benötigt der Wald-Wachtelweizen zur Samenbildung in diesen Höhen entweder andere Bestäuber (Pollinatoren) oder die Pflanze befruchtet sich selber (Selbstung). Im Experiment wurden zur Vermeidung von Fremdbefruchtung die Blüten am Stängel in Beutel verpackt. Das Ergebnis war, dass 89 % der Blüten auch ohne Hummeln Samen bildeten. Larven von Fransenflügler (Thysanoptera), auch Thripse genannt, leben in den Blütenknospen, verteilen den Pollen innerhalb der Blüte und scheinen für die Selbstung in dieser *Melampyrum*-Art verantwortlich zu sein. Die relativ großen Samen werden von Ameisen, die eine operationale Reichweite von 3 m haben, und kleinen Nagetieren, die die Reichweite auf 40 m ausdehnen, verteilt. Dieses recht komplexe Sys-

tem besteht also aus fünf miteinander wechselwirkenden Arten: Wald-Wachtelweizen, Fichten, Hummeln, Thripsen und Ameisen beziehungsweise kleinen Nagern.

Die Messung der genetischen Diversität auf der DNA-Ebene erfolgte mit Hilfe der AFLP-Analyse (*Amplified Fragment Length Polymorphism*). Hierzu wurden Proben von *M. sylvaticum* aus verschiedenen Regionen von Süd-Tirol und dem Trentino, alpinen Provinzen in Nord-Italien, analysiert. Das Ergebnis ergab eine genetische Strukturierung in *M. sylvaticum* sowohl innerhalb einer Population als auch zwischen Populationen – selbst über größere Entfernungen der Sammlungsorte hinweg (Abb. 1). Bei reiner Fremdbefruchtung, z. B. durch Hummeln, würde der genetische Austausch jegliche Strukturierung verwischen. Nur eine hohe Selbstungsrate, wie sie bei *M. sylvaticum* beobachtet wurde, führt zu einer derartigen Strukturierung. Allerdings sind für eine Verteilung von Genen über große Distanzen (*Long Distance Gene Dispersal, LDD*), so wie dies bei *M. sylvaticum* beobachtet wurde, andere Pollinatoren beziehungsweise Samenverteiler notwendig. In einer hoch strukturierten Landschaft wie dem Trentino kommen hierfür eine Vielzahl von Kandidaten in Frage, beispielsweise Hirsche, Vögel, Menschen und Stürme.

Evolution der Biodiversität

Die Frage nach der Entstehung von Biodiversität soll ebenfalls an *M. sylvaticum* erörtert werden. Die Evolution neuer Arten ist nur ungenügend verstanden, aber viele Parameter scheinen wichtig zu sein: Mutationen bewirken eine Dynamik der genetischen Information und Selektion isoliert das Merkmal, die morphologische Neuheit. Gene können mutieren, duplizieren und rearrangiert werden, so dass nicht nur die Protein-Struktur, sondern auch die Ausprägung des Gens verändert wird. Das Ergebnis kann der Verlust, eine Veränderung oder die Entstehung eines Genproduktes sein. Dies zusammen mit veränderter Ausprägung generiert genetische Diversität, die eine Grundvoraussetzung für die Entstehung neuer Arten ist. Anfängliche Schritte der Artbildung (Speziation) sind bereits in *M. sylvaticum* zu beobachten. Die hohen Selbstungsraten von ca. 90 % in dieser Spezies lassen Mutationen, die eine Veränderung eines Merkmals auslösen, rasch sichtbar werden. Einige der untersuchten Populationen von *M. sylvaticum* enthielten weiß blühende Mutanten, eine andere Population war fast rein

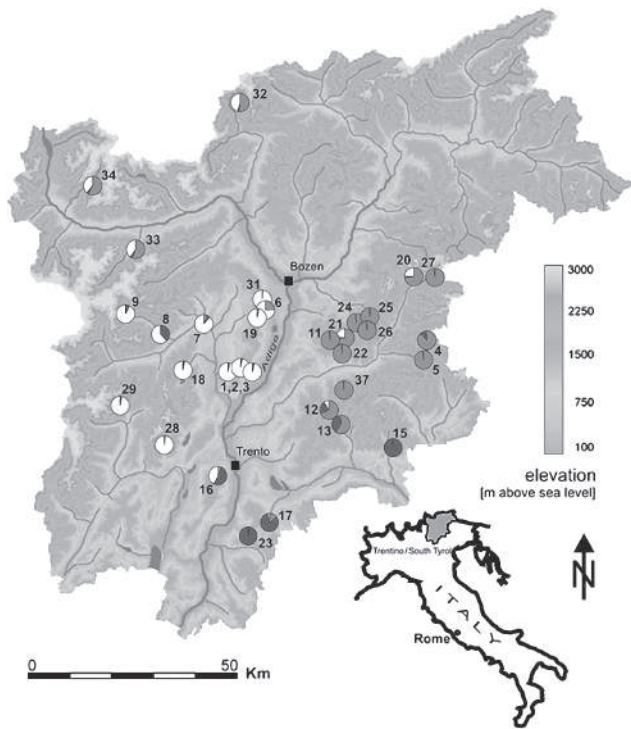


Abbildung 1: Die verschiedenen Populationen von *Melampyrum sylvaticum* sind durch verschiedenfarbige Kreise repräsentiert, die die regionale Diversität darstellen. Die andersfarbigen Segmente stellen den Anteil des LDD (*Long Distance gene Dispersal*) dar. (Farbabbildung 3, S. 162)

weiß. Da die weißen Pflanzen offensichtlich nicht gegen-selektioniert werden, ist dieser Phänotyp (das Erscheinungsbild) evolutionär neutral. Die hohe Selbstungsrate garantiert ein Überleben dieser Mutante, so lange keine Hummeln Fremdpollen in die Blüten eintragen. Das ist in den Höhenlagen ja sehr wahrscheinlich. Zusätzliche Mutationen, die Fremdbefruchtung weiter reduzieren und vielleicht ganz verhindern, würden den Prozess der Artbildung abschließen. Die weiß blühende Mutante könnte demnach als einleitender Schritt in der Evolution einer neuen, noch sehr verwandten Art verstanden werden. *Melampyrum saxosum*, eine weiß blühende Art, die in den Karpaten endemisch und mit *M. sylvaticum* eng verwandt ist (Stech und Drabkova 2005), könnte als Endprodukt eines derartigen Evolutionsweges gesehen werden (Abb. 2). Dies müsste allerdings noch experimentell verifiziert werden.



Abbildung 2: Von links nach rechts sind der Wildtyp von *Melampyrum sylvaticum*, die weiß blühende Mutante und *M. saxosum* zu sehen. (Farbabbildung 4, S. 162)

Identifikation einer »verborgenen« Art

Die Entstehung einer neuen Art ist jedoch nicht notwendigerweise mit dem Auftreten eines sichtbaren Merkmals verknüpft. Unterschiedliche Arten können sich äußerlich sehr ähnlich sein und bleiben dann unentdeckt. Bei der molekularen Durchmusterung (mittels AFLP-Analyse) verschiedener *Melampyrum*-Arten wurden bei *M. italicum* zwei molekular klar voneinander getrennte Gruppen, die morphologisch kaum unterscheidbar sind, identifiziert. Selbst in Überlappungsgebieten wurde kein Genfluss zwischen ihnen gefunden. Die nördliche Gruppe wurde zu Ehren der Provinz, in der das ursprüngliche Material gesammelt wurde, *M. tridentinum* genannt (Abb. 3). Wie viele unerkannte Arten in der Natur noch schlummern und nur durch molekulare Methoden entdeckt werden können, bleibt ein Geheimnis, bis systematische Hochdurchsatz-Durchmusterungen möglich werden. Die methodischen Voraussetzungen hierzu sind bereits gegeben, allerdings müssen entsprechende Forschungsprogramme noch aufgelegt werden.

ABC der Blütenbildung

Die Mechanismen der Evolution neuer Merkmale, insbesondere morphologischer Neuheiten, sind weitgehend unverstanden. Einige Prozesse stehen gerade am Beginn einer Entschlüsselung. Das soll am Beispiel der Blüte erläutert werden.

Gene steuern Merkmale wie beispielsweise das Verzweigungsmuster einer Pflanze, die Blühzeit, die Blütensymmetrie oder die Blütenarchitektur. Zunächst betrachten wir die Struktur der Blüte. Bei vielen höheren Pflanzen besteht die Blüte aus vier Organen, die in unterschied-

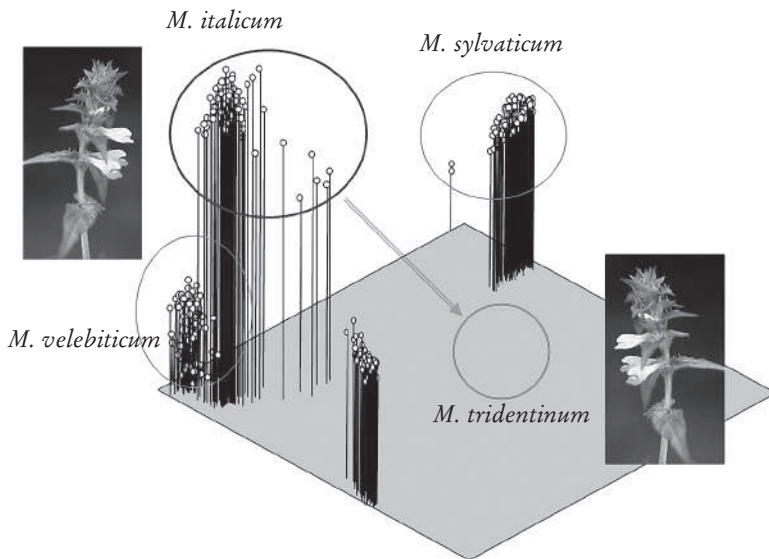


Abbildung 3: *Principal Coordinate Analysis* (PCA), basierend auf genetischen Distanzen der Populationen von aufgeführten Arten. Die neue Art *Melampyrum tridentinum* ist als Spiegelbild von *M. italicum* abgebildet, da diese kaum zu unterscheiden sind.

lichen Kreisen (Wirteln) angeordnet sind. Im äußeren Wirtel befinden sich die Kelchblätter, die dem Schutz der inneren Organe während der Entwicklung der Blüte dienen. Die Kronblätter im nächsten Wirtel umstehen die Sexualorgane und locken die Bestäuber (Pollinatoren) an. In den beiden inneren Wirteln folgen zunächst die männlichen Staub- und dann die weiblichen Fruchtblätter. Insbesondere die Organe der beiden äußeren Wirtel wurden während der Evolution in Bezug auf ihre Identität, aber auch auf ihre Form, Farbe und Funktion variiert. Hierbei spielen Transkriptionsfaktoren der MADS-Box-Familie eine große Rolle. Sie legen die Identität der Organe in den einzelnen Wirteln fest. Werden diese Proteine oder ihre Ausprägung verändert, kann das zu einer »Katastrophe« führen, z. B. werden anstelle von Kelch- und Kronblättern Sexualorgane gebildet oder es entstehen umgekehrt anstelle der Sexualorgane zwei Wirtel Kelch- und Kronblätter. Derartige homöotische Mutanten waren bereits J. W. von Goethe (1790) bekannt.



Abbildung 4: Einige Blüten und Kelche von Nachtschattengewächsen (Solanaceae). Die beiden Pfeile ganz links zeigen die Blasenkelche oder *Inflated Calyx Syndrome* (ICS) von *Physalis* und *Withania*. Der rechte Pfeil in der 3. Zeile markiert die blattartigen Kelchblätter von *Calibrachoa*. Der linke Pfeil in der unteren Zeile weist auf die Kelchplatte von *Atropa* und der rechte Pfeil auf die Kelchtüte von *Hyoscyamus* hin. (Farbabbildung 5, S. 163)

Basierend auf homöotischen Mutanten, in denen die Organe zweier benachbarter Wirtel verändert sind, wurden die Spielregeln der Blütenarchitektur formuliert. Sie sind im ABC der Blütenbildung zusammengefasst. Im modularen ABC der Blütenbildung können durch Mutation unterschiedliche Kombinationen der Komponenten gebildet werden und folglich Organe in falschen Wirteln entstehen. Diese Möglichkeiten der Neukombination wurde in der Evolution auch tatsächlich genutzt, etwa in der Entstehung der Liliengewächse (Liliaceae), die sich durch fehlende Kelche und zwei Wirtel von Kronblättern auszeichnen, und bei den Nachtschattengewächsen (Solanaceae).

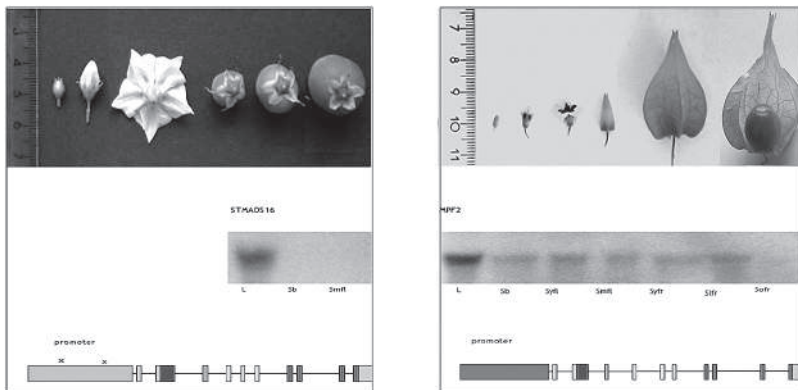


Abbildung 5: Die Ausprägung der orthologen MADS-Box-Gene in Kartoffeln (links) und *Physalis* (rechts) wurde in verschiedenen Stadien der Kelchentwicklung gemessen. RNA des vegetativen Blatts (L) dient als Kontrolle. In der Kartoffel wird keine STMADS16-RNA im floralen Gewebe gefunden, anders in *Physalis*. Die Exon/Intron-Strukturen der Gene sind recht ähnlich, die Sequenzen der Promotoren jedoch sehr verschieden. Sb: Kelchblatt Blütenknospe, Smfl: K. alte Blüte, Syfl: K. junge Blüte, Syfr: K. junge Frucht, Slfr: K. große Frucht, Sofr: K. alte Frucht.

Evolution einer morphologischen Neuheit

Nachtschattengewächse (Solanaceae) zeigen eine Vielfalt an Größe, Habitus und Farbe bei Blüten und Früchten. Während die meisten Arten dieser Familie radiärsymmetrische Blüten aufweisen, gibt es auch Vertreter mit achsensymmetrischen Blüten (Abb. 4, unten rechts *Schizanthus*), wie dies für die phylogenetisch benachbarte Familie der Rachenblütler (Scrophulariaceae) charakteristisch ist. Eine große Vielfalt weisen die Solanaceae jedoch in der Struktur und Identität ihrer Kelche auf. Einige dieser außergewöhnlichen Kelch-Architekturen sind in Abbildung 4 durch Pfeile markiert.

Eine besonders auffällige Struktur ist der Blasenkelch, das *Inflated Calyx Syndrome* (ICS) der Physaleae, einer Untergruppe der Solanaceae. Die Blüten von *Physalis* und der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) haben beide kleine Kelche, die sich im weiteren Verlauf der Entwicklung sehr unterschiedlich verhalten (Abb. 5) (He und Saedler 2005). Der Kelch der Kartoffelblüte bleibt nach der Befruchtung so klein, wie er ist, und exponiert somit die Frucht, eine Beere. In der verwandten

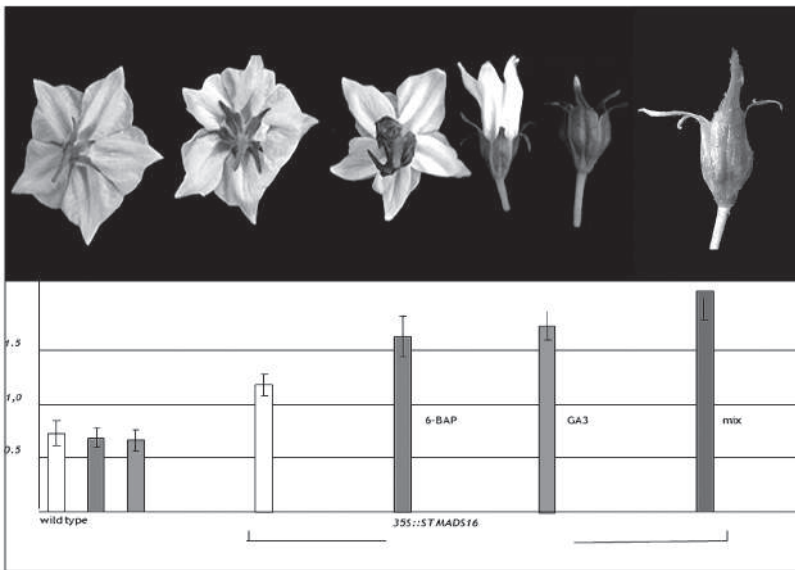


Abbildung 6: Zugabe der beiden Pflanzenhormone 6-BAP (Cytokinin) und GA3 (Gibberellin) sowie die 1:1-Mischung (mix) zu Kartoffelpflanzen. Neben dem Wildtyp sind Blüten transgener Kartoffelpflanzen zu sehen, in denen das STMADS16-Gen an einen viralen Promoter angeschlossen ist und daher in den Blütenorganen exprimiert wird. Die Ordinate gibt die Länge des Kelchs in Zentimetern an.

Physalis ist das anders. Hier kommt es zu sekundärem Wachstum des Kelchs nach der Befruchtung, so dass schlussendlich die sich entwickelnde Beere von einer so genannten Laterne (ICS) eingeschlossen wird. Essenziell hierfür ist ein bestimmtes MADS-Box-Gen (Abb. 5). Das Gen MPF2 von *Physalis* ist seinem verwandten (orthologen) Kartoffelgen STMADS16 strukturell ziemlich ähnlich, wird aber völlig anders ausgeprägt. Während das Kartoffelgen nur in vegetativen Geweben exprimiert wird, beobachten wir MPF2-RNA auch in floralen Geweben. Dieser Unterschied in der Regulation beider Gene beruht auf Sequenz-Diversität in den jeweiligen Promotoren (in Abbildung 5 durch die unterschiedlichen Grautöne angedeutet). Demnach ist für die Ausbildung der Laterne (ICS) MPF2-Protein in den Kelchblättern erforderlich. Dies ist allerdings keine hinreichende Bedingung, denn MPF2 ist in den Kelchblättern von *Physalis* bereits vor der Befruchtung vorhanden (Abb. 5), das sekundäre Wachstum der Kelche wird aber erst nach der

Befruchtung ausgelöst. Heute wissen wir, dass dies als Antwort auf die nach der Befruchtung gebildeten Hormone, Cytokinin und Gibberellin, bewirkt wird. Cytokinin verändert MPF2 so, dass es in den Zellkern transportiert wird und dann Zellteilung auslöst. Die resultierenden Zellen sind klein und werden in einer Wirkungskaskade, die durch Gibberellin ausgelöst wird, vergrößert (He und Saedler 2007), so dass ICS entsteht.

Falls für die Ausbildung von ICS tatsächlich nur die drei erwähnten Komponenten, das MPF2-Protein und die beiden Pflanzenhormone Cytokinin und Gibberellin, erforderlich sind, sollte es möglich sein, eine »Designer-Kartoffel« mit ICS herzustellen. Dies wäre eine Bestätigung der Hypothese. Abbildung 6 zeigt, dass in der Tat durch gentechnische Veränderung des Gens STMADS16 die Kartoffel eine laternenähnliche Struktur bildet, falls sie ausreichend mit Cytokinin und Gibberellin versorgt wird.

Das durchzuführende Kontrollexperiment liegt auf der Hand: Wenn die Ausprägung von MPF2-ähnlichen Proteinen in Blütenkelchen zu sekundärem Kelchwachstum führt, falls die Pflanzenhormone Cytokinin und Gibberellin vorhanden sind, sollten *Physalis*-Pflanzen, in denen MPF2 ausgeschaltet wurde, kein ICS mehr bilden. Transgene *Physalis*-Pflanzen, in denen die Funktion von MPF2 mit Hilfe der RNAi-Technologie ausgeschaltet wurde (Abb. 7), weisen drei Veränderungen auf: Sie tragen kleinere Laubblätter, ihnen fehlt – wie vorhergesagt – die Laterne (ICS) und die männlichen Blütenorgane sind steril. Diese Multifunktionalität von MPF2 ist für ein MADS-Protein nichts Ungewöhnliches, da die Transkriptionsfaktoren Komplexe mit gleichartigen, aber auch anderen Proteinen eingehen und so in verschiedene Netzwerke eingebunden sein können.

Vom Transkriptionsfaktor zur Biodiversität

In der Evolution morphologischer Neuheiten kann bereits eine veränderte Ausprägung eines vorhandenen Transkriptionsfaktors für das neue Merkmal entscheidend sein. Dies kann durch eine Mutation z. B. im Promoter-Bereich des Gens erfolgen. Falls wie im Fall von ICS auch andere Komponenten erforderlich sind, könnte durch die Umprogrammierung ein neuer Syntheseweg eröffnet werden, der über viele Zwischenstufen führen kann. Variationen des Neuen im Verlauf weiterer

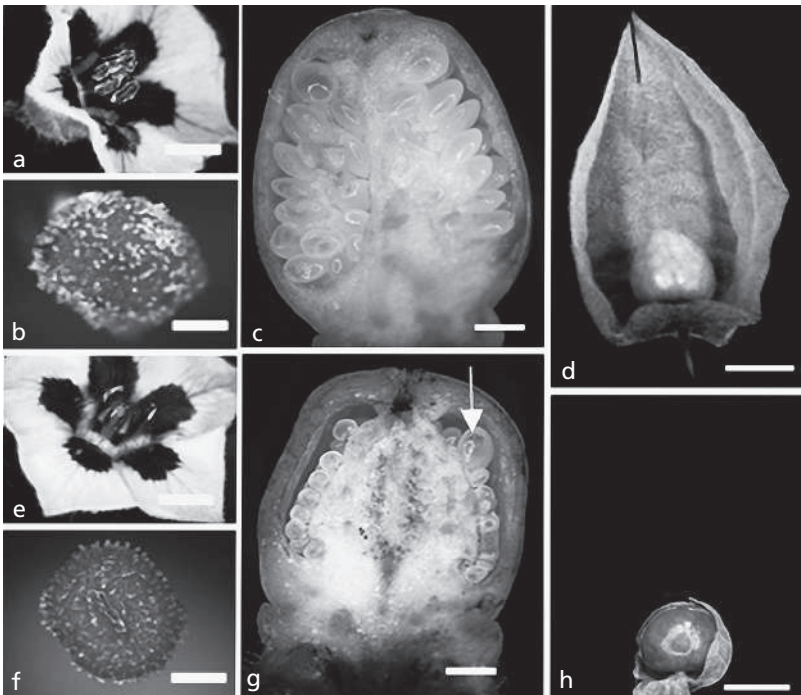


Abbildung 7: Effekt der Abschaltung von MPF2 mittels RNAi-Technologie auf die Fertilität der transgenen Linie Ko45 (a–d Wildtyp, e–h Mutante mit 5 % Restaktivität des MPF2-Gens). a/e: Blüte, b: Pollen auf der Narbe, c: Längsschnitt durch die unreife Beere mit den sich entwickelnden Samen, d: Längsschnitt durch die Laterne (ICS) mit der unreifen Beere, f: keine Pollen auf der Narbe, g: nur einzelne Samen in der Beere (weiße Pfeilspitze), h: Beere. Falls mit Wildtyp-Pollen befruchtet, bildet die Mutante nicht nur Samen aus, sondern auch eine kleine, die Beere umspannende Laterne.

Evolution könnten durch Sekundär-Mutationen an den unterschiedlichsten Stellen des Synthesewegs hervorgerufen werden und derart die für Solanaceae charakteristische hohe Diversität des Kelchs bewirken.

Diese Hypothese basiert auf der Annahme, dass die Ausprägung des MPF2-Gens in den Physaleae ein ursprüngliches Merkmal ist, dass daher alle Arten dieser Untergruppe der Solanaceae ICS zeigen sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die molekulare Stammbaum-Rekonstruktion der Physaleae (Abb. 8) und die Messung des Expressionsmusters MPF2-ähnlicher Gene zeigt,

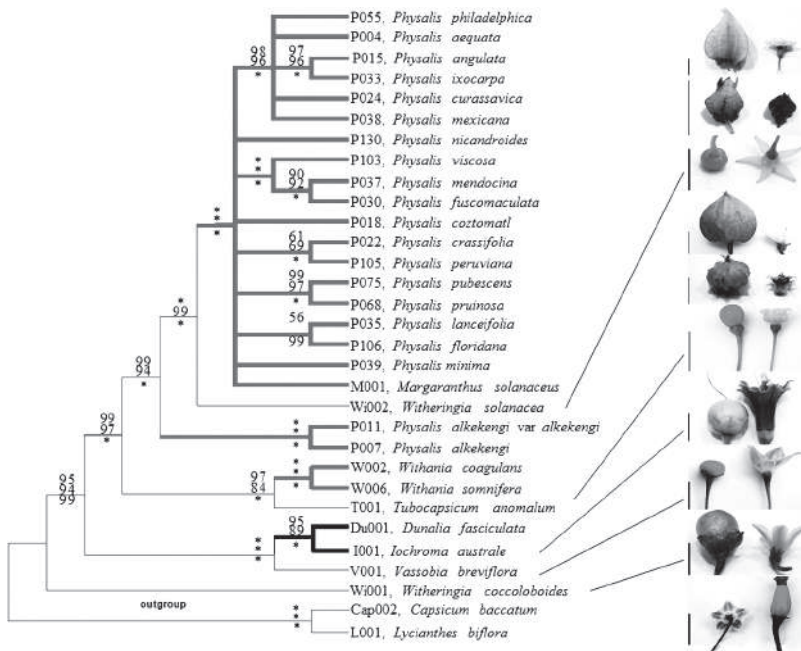


Abbildung 8: Phylogenetischer Stammbaum der Physaleae mit *Capsicum* und *Lycianthes* als Bezugsgruppe. Der Stammbaum basiert auf den DNA-Sequenzen von zwei chloroplasten- und zwei kernkodierten Genen. Die Zahlen sind ein Maß für die statistische Signifikanz der Verzweigung, wobei * 100 % darstellt. Dicke graue Linien markieren die Ausprägung der MPF2-ähnlichen Gene in Arten, die ICS zeigen, dünne graue Linien in Arten ohne ICS und dicke schwarze Linien zeigen keine Ausprägung des Gens in floralen Geweben dieser Arten.

dass die Mehrheit der analysierten Arten dieses Gen in den Kelchen ausprägen, was einer Ursprünglichkeit des Merkmals entspricht, aber die Mehrzahl der Gattungen (*Witheringia*, *Tubocapsicum*, *Dunalia*, *Iochroma* und *Vassobia*) kein ICS zeigt (Hu und Saedler 2007). Dieser Befund ist mit der Hypothese vereinbar, wenn die morphologischen Abweichler Träger von Sekundär-Mutationen sind. Allerdings ist auch eine alternative Deutung möglich: Im Grundzustand sind kleine, normale Kelche vorhanden und der abgeleitete Zustand stellt ICS dar, was mehrfach unabhängig in *Physalis*, *Margaranthus* und in *Withania* entstanden ist. Die in den Abbildungen 4 und 8 gezeigten Variationen könnten demzufolge Teilinnovationen sein. Eine Unterscheidung zwi-

schen diesen Alternativen ist gegenwärtig nicht möglich. Sollte jedoch die »ICS-Funktion« von MPF2 aus eng verwandten, aber verschiedenen Proteinsequenzen heraus evolviert sein, dann wäre eine unabhängige wiederholte Entstehung von ICS wahrscheinlicher als eine einmalige Innovation mit sekundärem Verlust von ICS.

In diesem etwas ausführlicheren Kapitel sollte auch die Dynamik der Prozesse der Entstehung von neuen Arten und neuen Merkmalen hervorgehoben werden. Die Evolution von ICS scheint kein gradualistischer Prozess zu sein, sondern erinnert an eine »Katastrophe« und wäre somit eher mit dem von Stephen Jay Gould und Niles Eldredge (1993) vorgeschlagenen Punktualismus vereinbar, demzufolge auch sprunghafte Änderungen in der Evolution möglich sind.

ICS – ein Selektionsvorteil?

Die Frage nach der Selektion im Laufe der Evolution von ICS ist noch nicht geklärt. Vorstellbar ist, dass ICS einen Wert an sich darstellt. Die Laterne schafft ein Mikroklima, das der sich entwickelnden Beere Schutz vor Austrocknung oder eine leicht erhöhte Temperatur bietet, was eine Ausweitung des Habitats in höhere Regionen ermöglichen würde. Die Laterne kann aber auch einfach einen Sichtschutz darstellen, so dass die Beere nicht vorzeitig gefressen wird. Samenkeimung bedarf häufig, so auch bei *Physalis* und *Withania*, der Passage durch den Magen-Darm-Trakt von Vögeln oder Kleinreptilien. Die Architektur von ICS, ob geschlossen oder leicht geöffnet, korreliert bei *Withania* mit der Feuchtigkeit des Habitats der Pflanze, was für einen Selektionsvorteil durch ICS spricht.

Alternativ ist eine völlig andere Deutung. Selektioniert wird die männliche Fertilität und ICS ist nur ein Nebenprodukt, das wiederum mutieren könnte, ohne die Fertilität zu beeinflussen. Diese Deutung wird unterstützt durch die Beobachtung, dass MPF2-ähnliche Gene in den meisten Arten der Physaleae in floralen Geweben ausgeprägt werden (Abb. 8), außer bei *Dunalia* und *Iochroma*. Zu klären, ob hier andere Transkriptionsfaktoren die männliche Fertilität übernommen haben oder ob die Expression der MPF2-ähnlichen Gene in diesen beiden Gattungen so zellspezifisch geworden ist, dass sie mit der verwendeten Methodik nicht nachgewiesen werden konnte, bleibt zukünftigen Experimenten vorbehalten.

Bedrohung und Wert der Biodiversität

Biologische Vielfalt existiert auf vielen verschiedenen Ebenen, der molekularen, der organismischen (Individuen und Arten) und der ganzen Ökosysteme. Die kausale Verknüpfung der Diversität auf den verschiedenen Ebenen ist eine offene und faszinierende Frage.

Biodiversität kann auf der molekularen Ebene mittels verschiedener Hochdurchsatzverfahren gemessen werden. Mutation und genetische Isolation einzelner Individuen in Populationen ermöglicht die Entstehung neuer Arten. Heterotope (veränderte) Ausprägung von bereits existierenden Transkriptionsfaktoren ermöglicht die Entstehung neuer Merkmale und stellt somit eine wichtige Komponente in der Evolution von Arten und der Entstehung von Biodiversität dar.

Wenn Biodiversität sogar heute noch entsteht, warum beobachten wir dann gegenwärtig so einen rasanten Verlust an Biodiversität? Biodiversität betrifft die genetische Variation innerhalb von Arten, die Zahl und Varietäten von Arten und die ganzen Ökosysteme. Biodiversität ist bedroht auf all diesen Ebenen, besonders durch die Summe menschlicher Aktivitäten einschließlich der Landwirtschaft. Die Nachfrage nach Nahrungs- und Futtermitteln für eine immer noch wachsende Bevölkerung verlangt entweder ständig wachsende Hektar-Erträge oder die Ausweitung der landwirtschaftlichen Nutzfläche. Letzteres geht jedoch zu Lasten der Waldfläche. Die sich ändernden Essgewohnheiten von vegetarischer Nahrung hin zu erhöhtem Fleischkonsum, wie er gegenwärtig in China beobachtet wird, erhöhen den Bedarf an Futtermitteln. Das Ersetzen von Diesel und Benzin durch Biodiesel und Ethanol, was bei Politikern in der westlichen Welt sehr populär ist, konkurriert mit dem Anbau von Futter- und Nahrungsmitteln. Die meisten dieser Aktivitäten gehen zu Lasten der Wälder.

Der Verlust von Habitaten stellt die größte einzelne Bedrohung von Biodiversität dar. Zwei Drittel der globalen Biodiversität ist in ursprünglichen Wäldern beheimatet. In den letzten Jahren hat sich die Waldbedeckung der Erde dramatisch verkleinert. Somit hat auch der verbliebene ursprüngliche Wald stark abgenommen, wurde fragmentiert oder ist in einigen Teilen der Welt ganz verschwunden. Die Netto-Abgabe von 3,4 Milliarden Tonnen CO₂ pro Jahr in die Atmosphäre wird eine Klima-Veränderung auslösen, wobei die ansteigenden Temperaturen viele Konsequenzen haben werden. Die Klimaveränderung

zwingt Arten und Ökosysteme zur Auswanderung in nördlichere Regionen. Außerdem bewirkt die Ausbreitung nicht-einheimischer Arten ein Aussterben vieler lokaler Spezies.

Durch den Schutz von Biodiversität sollten wir derartigen Trends entgegenwirken, da unser Überleben auf diesem Planeten durch Biodiversität abgesichert wird. Der größte Wert der Biodiversität liegt in der Absicherung der Nahrungsproduktion, die ihrerseits wiederum die größte Bedrohung der Biodiversität darstellt. Grüne Pflanzen fangen Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre ein und verwandeln es mit Hilfe der Sonnenenergie in Glukose (Zucker). Im Verlauf der Photosynthese entsteht Sauerstoff, den die Pflanzen an die Umwelt abgeben. Pflanzen stellen somit Nahrung für die meisten Lebewesen bereit und Biodiversität stabilisiert dieses System, z. B. durch Verhinderung der Ausbreitung von Pflanzenkrankheiten.

Manche Pflanzenfamilien zeichnen sich durch besondere »innere Werte« aus. So zeigen Nachtschattengewächse (Solanaceae) eine Vielfalt an Nutzungsmöglichkeiten, z. B. als Gemüse- und Obstlieferanten. Einige von ihnen, z. B. Pepino (Melonenbirne), Tamarillo (Baumtomate) und Physalis (Kapstachelbeere) gelangten erst kürzlich auf die Märkte der westlichen Welt. Außerdem sind Solanaceae reich an chemischen Sekundärstoffen, von denen einige in der chinesischen, andere in der indischen (Ayurveda) oder der europäischen Medizin genutzt werden. Viele bedeutende Pharmaka wurden aus Pflanzen isoliert. Ein Beispiel hierfür ist wilder Yams (*Dioscorea villosa*), eine Kletterpflanze aus Mexiko, die für ihre Steroid-ähnlichen Saponine berühmt ist. Diese können chemisch zu kontrazeptiven Progesteronen, aber auch zu Kortisonen umgewandelt werden. Ein weiteres Beispiel, ebenfalls aus Mexiko stammend, ist die Himmelblaue Prunkwinde (*Ipomoea tricolor*), deren halluzinogene Substanz LSA von den Azteken während der Götterverehrung eingenommen wurde und später in der westlichen Welt viele Freunde gefunden hat. Viele Pflanzen enthalten wertvolle Substanzen, die der Menschheit noch völlig unbekannt sind, so dass es hier Schätze zu heben gilt. Nicht zu vergessen sind die ästhetischen Werte der einheimischen und exotischen Naturparks, die unsere Sinne ansprechen und uns Entspannung und Erholung bieten.

Fazit: Die Messung und Kartierung sowie die Analyse der Mechanismen der Entstehung von Biodiversität sind für ein Verständnis des Lebens auf diesem Planeten essenziell.

Literatur

- Barthlott W., Kier G., Mutke J. (1999) Biodiversity – the uneven distribution of a treasure. NNA Reports 12 (Special Issue 2), S. 18-31.
- Goethe J.W. (1790) Die Metamorphose der Pflanzen. Gotha (C.W. Ettinger).
- Gould S.J., Eldredge, N. (1993) Punctuated equilibrium comes of age. Nature 366 (6452), S. 223-227.
- He C., Saedler H. (2005) Heterotopic Expression of MPF2 is the key to the evolution of the Chinese lantern of *Physalis*, a morphological novelty in Solanaceae. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America 102, S. 5779-87.
- He C., Saedler H. (2007) Hormonal control of the inflated calyx syndrome, a morphological novelty in *Physalis*. Plant Journal 49, S. 935-946.
- Hu J., Saedler H. (2007) Evolution of the Inflated Calyx Syndrome in Solanaceae. Molecular Biology and Evolution 24, S. 2443-53.
- Stech M., Drabkova L. (2005) Morphometric and RAPD study of *Melampyrum sylvaticum* group in the Sudeten, Alpen and Carpathian mountains. Folia Geobotanica 40, S. 177-195.
- Wunder J., He C., Hu J., Li M., Varotto C., Saedler H. (2010) Evolution of plant biodiversity. Acta Horticulturae (ISHS) 849, S. 21-32.

Rainer Schwenn und Kristian Schlegel

Sonnenwind und Weltraumwetter¹

Eine neue Generation von Weltraumteleskopen zeigt uns unseren Heimatstern in ganz neuem Licht. Insbesondere die sprudelnde Dynamik der Sonnenatmosphäre fasziniert die Betrachter und setzt auch die Fachleute in Erstaunen. Zum ersten Mal können wir die ganze Kette von Vorgängen von der Sonnenoberfläche bis hin zur Erdatmosphäre lückenlos beobachten. Damit scheint eine verlässliche Vorhersage des Weltraumwetters in greifbare Nähe gerückt.

Intensive Polarlichter am Himmel, taumelnde oder sogar abstürzende Satelliten, Schäden an ihrer empfindlichen Elektronik, Störungen in Kommunikation und Navigation, Zusammenbrüche von Hochspannungsnetzen, Schäden an Öl-Pipelines, erhöhter Ausschuss bei der Chip-Produktion – all dies wird durch stürmisches Wetter im Weltraum ausgelöst. Gemeint ist der erdnahe Weltraum im Umkreis von rund 50.000 Kilometern um die Erde. Diesen Raum, der noch durch das Eigenmagnetfeld der Erde beherrscht wird, nennt man die Magnetosphäre. Sie stellt ein Hindernis für den anströmenden Sonnenwind, die ständig aus der Sonnenatmosphäre abdampfenden Gasmassen, dar und lenkt ihn in großem Bogen um die Erde herum. Wir Erdenbürger merken davon normalerweise erst dann etwas, wenn es Sturm gibt.

Was sich nach High-Tech im Satelliten-Zeitalter anhört, ist im Prinzip schon lange bekannt. Es war am 1. September 1859, als der englische Astronom Richard Carrington beim Blick durch sein Teleskop zufällig Zeuge einer riesigen Explosion auf der Sonne wurde. Dieses erste beobachtete *Flare*, ein sehr heller, kurzer Lichtblitz auf der Sonne, zählt zu den zehn stärksten, die jemals beobachtet wurden. Als damals knapp 20 Stunden später ein gewaltiger magnetischer Sturm auf der Erde einsetzte und weltweit die Kompassnadeln zittern ließ, war

1 Schwenn, Rainer und Schlegel, Kristian: Sonnenwind und Weltraumwetter, Spektrum der Wissenschaft Dossier 3/2001 »Trabanten der Sonne«, S. 15-23; Abdruck genehmigt durch Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH Heidelberg, 2010.

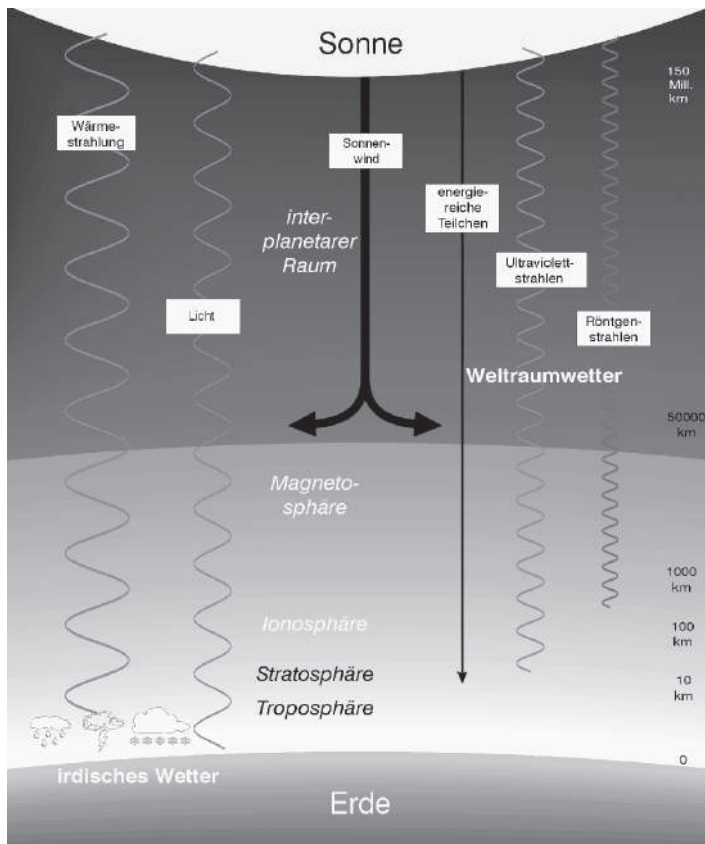


Abbildung 1: Unterschied zwischen irdischem und Weltraumwetter: Licht und Wärmestrahlung von der Sonne (linke Seite) durchqueren den erdnahen Weltraum unbeeinflusst und werden erst in der Troposphäre absorbiert, wodurch alle Erscheinungen unseres irdischen Wetters ausgelöst werden. Die in der Mitte und auf der rechten Seite schematisch dargestellten Emissionen von der Sonne wirken in verschiedenen Bereichen des erdnahen Weltraums auf das Weltraumwetter ein (Bildnachweis: Max-Planck-Institut für Sonnensystemforschung, MPS).

der Zusammenhang offensichtlich. So nahm das Studium der Sonne-Erde-Beziehungen und damit des Weltraumwetters seinen Anfang.

Inzwischen haben wir gelernt, dass die Sonne auf vielfältige Weise Einfluss auf das Weltraumwetter ausübt (Abb. 1). Neben der sichtbaren und der infraroten Strahlung, die das Leben auf der Erde ermöglichen und unser irdisches Wetter antreiben, gehen auch andere Strahlungsformen und Teilchenströme von unserem Hausstern aus. Das

Strahlungsspektrum reicht von den Radiowellen über das sichtbare Licht bis zum Ultraviolett- und Röntgenbereich. Der Hauptanteil der alles Leben schädigenden Ultraviolettstrahlung wird zum Glück in der Ozonschicht, die in einer Höhe von etwa 30 Kilometern über dem Erdboden in der Stratosphäre liegt, absorbiert, Röntgenstrahlung gar schon in der Ionosphäre unterhalb von 100 Kilometern Höhe. Auch die Teilchen des ständig wehenden Sonnenwindes sind hier zu nennen. Er drückt kräftig auf die Vorderseite der Magnetosphäre und knetet sie regelrecht durch. Wir können das an den Schwankungen des geomagnetischen Feldes erkennen, die schon Carl Friedrich Gauß vor 180 Jahren beschrieben und studiert hat. Schließlich noch die energiereichen Teilchen (mit Energien über 1 Megaelektronvolt) der nur gelegentlich auftretenden solaren kosmischen Strahlung: Sie bleiben überwiegend in der Mesosphäre und Stratosphäre stecken und verändern dabei die Luftelektrizität.

Die Intensität des alles überstrahlenden sichtbaren Lichts variiert nur um rund 0,1 Prozent im Elfjahresrhythmus der Sonnenaktivität. Das ist überraschend wenig, denn die anderen genannten Einflüsse schwanken prozentual deutlich stärker und werden dadurch für uns als direkte Einwirkungen der Sonne überhaupt erst erkennbar.

Korona und Sonnenwind

Die obere Sonnenatmosphäre, die Korona, ist so heiß (1 bis 2 Millionen Kelvin), dass selbst die ungeheure Schwerkraft der Sonne nicht ausreicht, sie zusammenzuhalten. So entweicht ständig ein Strom aus hochionisiertem Gas, das die gesamte Heliosphäre erfüllt. Dieses Gas wird ganz treffend »Sonnenwind« genannt. Es hat, wie wir es bei der Erdbahn antreffen, normalerweise die folgenden Eigenschaften: eine Strömungsgeschwindigkeit von 300 bis 800 Kilometern pro Sekunde und eine Teilchendichte von 3 bis 10 Teilchen pro Kubikzentimeter. Es besteht zu 95 Prozent aus Protonen, zu 4 Prozent aus Heliumionen, aus geringen Anteilen schwerer Ionen und entsprechend vielen Elektronen. Die Temperatur der Protonen beträgt 40.000 Kelvin, die der Elektronen 150.000 Kelvin. Die Magnetfeldstärke ist 4 Nanotesla.

Die Eigenschaften des Sonnenwindes sind im Wesentlichen durch seine jeweilige Quelle in der Korona geprägt und können sehr unterschiedlich sein. Wie stark die Sonnenatmosphäre in der Tat strukturiert

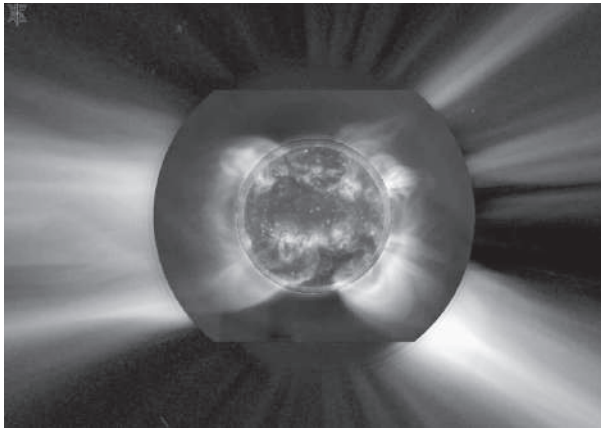


Abbildung 2: Die ausgedehnte Sonnenkorona wurde von drei Teleskopen auf SoHO aufgenommen. Innerster Kreis: Die Sonnenscheibe im Licht der EUV-Linie bei 19,5 Nanometer, aufgenommen mit dem *EUV-Imaging Telescope* (EIT). Mittlerer Ring: Die innere Korona im Licht der grünen Koronalinie bei 530,3 Nanometer, aufgenommen mit dem Spiegelkoronographen LASCO-C1, der am Max-Planck-Institut für Sonnensystemforschung in Katlenburg-Lindau entwickelt wurde. Äußerer Bildbereich: die äußere Korona, aufgenommen in weißem Licht mit dem Koronographen LASCO-C2 (Bildnachweis: <http://star.mpae.gwdg.de/gallery.shtml>, Combi_0.pdf). (Farbabbildung 6, S. 163)

ist, weiß man von Sonnenfinsternisbeobachtungen schon lange. Inzwischen erlauben moderne Weltraumteleskope wie die auf SoHO, dem *Solar and Heliospheric Observatory* von ESA und NASA, die ausgedehnte Sonnenatmosphäre ständig im Blick zu behalten. Die Strukturen aus der unteren Korona setzen sich bis weit nach draußen fort (Abb. 2). Alles wird vom Magnetfeld der Sonne beherrscht, von kleinskaligen Bögen über aktive Gebiete und Sonnenflecken bis zu großräumigen *helmet streamers*, die an Pickelhauben erinnern. Das ganze Muster rotiert mit der Sonne und verändert sich dabei ständig. Deshalb schwanken auch die Sonnenwindströme, die schließlich die Erde beziehungsweise ihre Magnetosphäre treffen, in ihren Eigenschaften sehr stark. Der Sonnenwind überträgt Druckschwankungen auf die Magnetosphäre und lässt sie buchstäblich wie eine Wetterfahne weit in den interplanetaren Raum hinaus flattern. Veränderungen des Weltraumwetters gehen also vor allem auf Strukturen und Variabilität der Korona zurück, die durch das Medium Sonnenwind übertragen werden.

Explosionen auf der Sonne: Flares und Massenauswürfe

Besonders dramatisch sind die Veränderungen im Sonnenwind, die im Gefolge von großen Eruptionen auf der Sonne auftreten. Explosionsartig werden dabei gewaltige Energiemengen freigesetzt und riesige Gasblasen in den Weltraum ausgestoßen. Sie treiben Stoßwellen an, die in den interplanetaren Raum rasen und in manchen Fällen buchstäblich das gesamte Sonnensystem erschüttern.

Bei aller Dramatik ist es doch wichtig, die Unterschiede zwischen verschiedenen Ereignistypen zu beachten; denn darauf beruhen auch ihre ganz unterschiedlichen Bedeutungen für die Erde. Zunächst zu den seit Carrington bekannten Flares: Sie machen sich optisch durch einen nur Minuten andauernden hellen Lichtblitz in einem eng begrenzten Gebiet auf der Sonne bemerkbar (Abb. 3). Gleichzeitig werden auch die Intensitäten der Röntgenstrahlen und der energiereichen Protonen und Elektronen (bis etwa 100 Megaelektronvolt) oft um mehr als das Tausendfache erhöht. Prozesse in Atomkernen am Flare-Ort können sogar Gamma-Strahlung freisetzen. Es dauert oft viele Stunden, bis die Röntgenstrahlung wieder abgeklungen ist. Flares treten in sehr unterschiedlichen Stärken auf, daher sind die Intensitäten dieser Strahlung sehr variabel. Besonders starke Ereignisse häufen sich auffällig in den Jahren kurz vor und nach einem Aktivitätsmaximum. Dann werden an manchen Tagen bis zu zehn Röntgenflares beobachtet. Die verschiedenen Strahlungsformen erreichen die Erde natürlich mit Lichtgeschwindigkeit. Aber auch die extrem energiereichen Teilchen stehen dem nicht viel nach. Sie werden durch das interplanetare Magnetfeld zu teils erheblichen Umwegen gezwungen und kommen an der Erde erst 10 bis 30 Minuten später an. Dort können sie beachtlich dicke Satellitenwände durchschlagen, Fernsehkameras zeitweilig zum Szintillieren bringen und elektronische Bauelemente auf Satelliten beschädigen. Diese Strahlung stellt für Astronauten, die sich außerhalb des schützenden Schirms der Magnetosphäre bewegen, etwa auf dem Weg zum Mond oder zum Mars, eine durchaus ernst zu nehmende Gefahr dar. Die Röntgenstrahlung von Flares wird in den untersten Schichten der Ionosphäre in etwa 60 bis 90 Kilometern Höhe absorbiert, was dort eine Erhöhung des Ionisationsgrades zur Folge hat, der normalerweise sehr gering ist. Die Absorption von Radiowellen steigt dadurch erheblich an, was unter anderem den Kurzwellenfunk stark behindert. Auch von den Flares selbst gehen starke breitbandige Radiosignale aus (*radio bursts*), die den Signalempfang auf der Erde empfindlich stören können.

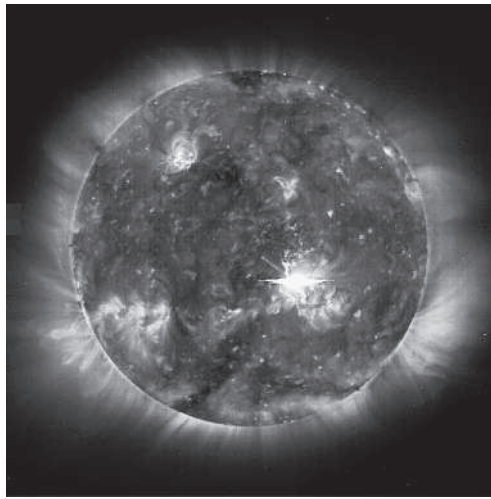


Abbildung 3: Dieses starke Röntgenflare wurde am 2. Mai 1998 von EIT auf SoHO beobachtet. Der helle Lichtblitz führte zu stellenweiser Überbelichtung des CCD-Detektors, daher die seitlichen »Nadeln«.

Von Flares sorgfältig zu unterscheiden sind Massenauswürfe aus der Korona (*coronal mass ejections*, CMEs). Dabei werden riesige Gaswolken von einigen 10 Billionen Kilogramm mit großen Geschwindigkeiten ausgestoßen. Man kann sie nur mit einem Koronographen sichtbar machen, vorzugsweise vom Weltraum aus (Abb. 4). Dabei wird – ähnlich wie bei einer Sonnenfinsternis – die helle Sonnenscheibe künstlich abgedeckt, so dass die millionenfach lichtschwächere Korona sichtbar wird. Deshalb hat die Entdeckung von CMEs bis 1971 gedauert und es vergingen noch weitere Jahre, bis ihre Bedeutung gerade für das Weltraumwetter erkannt wurde. CMEs entstehen vielfach aus großskaligen Protuberanzen. Das sind lange Schläuche aus relativ kaltem Gas, die in die heiße Korona eingebettet sind. Man kann sie im roten Licht der H-alpha-Linie über dem Sonnenrand leicht sehen, auch auf der Sonnenscheibe als Filamente, dann aber in Absorption, also dunkel gegen hellen Hintergrund. Sie werden von magnetischen Arkaden gehalten beziehungsweise getragen und harren oft monatelang stabil aus. Gänzlich unvermutet und sehr abrupt können sie sich auf einmal von der Sonne lösen und wie losgelassene Ballons mit großer Geschwindigkeit davonfliegen. Gerade bei den größten Ereignissen tritt oft an einem der magnetischen Fußpunkte auch ein Flare auf, in vielen Fällen jedoch erst nach der Ablösung.

Wenn solche magnetisierten Gasblasen durch das Sonnenwindplasma pflügen, verbiegen sie dabei stark das interplanetare Magnetfeld (IMF). Im Normalfall ist die Richtung des IMF radial (abgesehen von der generellen Spiralforn, die durch die Sonnenrotation entsteht) und liegt in der Erdbahnebene. Durch CMEs kann das IMF weit aus ihr herausgedreht werden. Wenn dabei eine nach Süden gerichtete Feldkomponente entsteht, kommt es an der Frontseite der Magnetosphäre zu einem »magnetischen Kurzschluss« mit den dort nordwärts gerichteten Feldlinien des irdischen Magnetfeldes. Es entsteht eine direkte Verbindung von interplanetaren mit irdischen Magnetfeldlinien, längs derer nun geladene Teilchen von außen in die Magnetosphäre eindringen können. Mit anderen Worten: Der magnetische Schutzschild der Erde ist durchlöchert. Massive Störungen des Weltraumwetters können die Folge sein.

Für beide Phänomene, Flares wie CMEs, sind die Ursachen der Entstehung weitgehend ungeklärt und wir kennen noch keine verlässlichen Hinweise, die es erlauben, bevorstehende Eruptionen und deren Stärke vorherzusagen. Bei großen Ereignissen treten CMEs und Flares immer in engem zeitlichen Zusammenhang auf, so dass Ursachen und Wirkungen nur schwer zu unterscheiden sind. Daneben gibt es aber durchaus CMEs ohne assoziierte Flares sowie auch viele Flares ohne CMEs. Wir denken heute, dass beide Phänomene Produkte einer gemeinsamen tiefer liegenden Ursache sind, sozusagen Symptome einer noch verborgenen »magnetischen Krankheit« der Sonne, die dann auf ganz verschiedene Art und unvermutet zum Ausbruch kommt.

Der seit Carrington etablierte Zusammenhang von Flares mit geomagnetischen Effekten musste inzwischen revidiert werden. Denn was den Erdmagnetismus erzittern lässt, sind primär die CMEs beziehungsweise die von ihnen verursachten Stoßwellen und Magnetfeldverbiegungen und keineswegs die Flares. Die Weltraumwettervorhersage aufgrund von Flares war übrigens nie sehr zuverlässig. Wären CMEs mit Teleskopen vom Erdboden aus zu sehen und nicht nur mit Koronographen von Satelliten aus, wäre wahrscheinlich manche Verwirrung vermieden worden. Wenn auch Flares für Störungen des Geomagnetismus nun nicht länger zuständig sind, so behalten sie doch durch ihre Strahlungseinwirkungen auf die Erde erhebliche Bedeutung.

Zu erwähnen sind noch die extrem energiereichen Teilchen der galaktischen kosmischen Strahlung (mit Energien oberhalb von 1 Gigaelektronvolt). Deren Auswirkungen reichen bis auf die Erdoberfläche

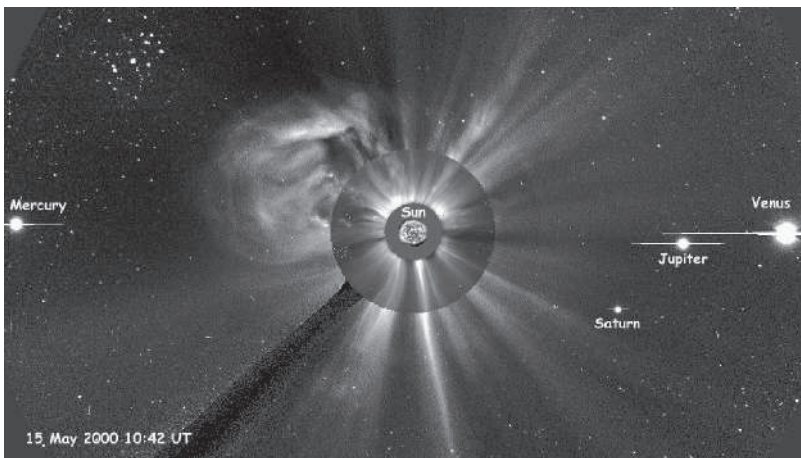


Abbildung 4: Beispiel für einen koronalen Massenauswurf (CME), den LASCO-C2 und -C3 sowie EIT am 15. Mai 2000 aufgenommen haben. Hier wird nicht nur heißes Gas aus der Korona (die weißliche äußere Blase) ausgeschleudert, sondern auch »kaltes« Gas aus der Chromosphäre (die fadenartigen Strukturen im Inneren). In dieser Zeit wanderten die vier Planeten Jupiter, Saturn, Merkur und Venus hinter der Sonne vorbei durch das Blickfeld des Koronographen. Links oben das Sternbild der Plejaden (Bildnachweis: http://star/lingal/gif/20000515_1042_c3.gif).

herab. Insbesondere tragen sie zur Ionisierung von Atomen in der Stratosphäre in 10 bis 20 Kilometern Höhe und damit zur Entstehung von Kondensationskeimen für die Wolkenbildung bei, wodurch auch das irdische Wetter bzw. Klima beeinflusst wird. Die ohnehin geringen Intensitäten dieser Strahlung nehmen zum Aktivitätsmaximum hin noch deutlich ab. Sie werden nämlich durch die verstärkten Turbulenzen im gesamten heliosphärischen Plasma besser abgeschirmt als zu Zeiten der inaktiven Sonne. Diese Turbulenzen entstehen durch die Vielzahl von interplanetaren Stoßwellen, die von der aktiven Sonne ausgehen. Sie laufen großräumig schalenförmig nach außen, vereinigen sich miteinander und bilden so eine Art Schutzschirm für das innere Sonnensystem. Die Intensitäten der galaktischen kosmischen Strahlung schwanken also antizyklisch zur Sonnenaktivität, ganz im Gegensatz zu den solaren energiereichen Teilchen. Das ist für die Erde insofern von Bedeutung, als über diesen Mechanismus die Modulation der Sonnenaktivität direkt mit dem Klimageschehen auf der Erde wechselwirkt.

Einwirkungen des Sonnenwindes auf die Magnetosphäre

Die Magnetosphäre, also der Bereich des erdnahen Weltraums, der vom Erdmagnetfeld dominiert wird, bildet für den Sonnenwind ein Hindernis, das er umströmt und formt (Abb. 5). Ohne Sonnenwind wäre die Magnetosphäre ein symmetrisches Gebilde, wie wir es von den Magnetfeldlinien eines Stabmagneten kennen. Der Sonnenwind presst die Magnetfeldlinien vorn zusammen und zieht sie hinter der Erde zu einem langen Schweif aus.

Die Grenzfläche der Magnetosphäre nach außen ist die Magnetopause. Sie trennt das Plasma des Sonnenwindes von dem der Magnetosphäre und bildet sich dort aus, wo der dynamische Druck des Sonnenwindes gleich dem Druck des Erdmagnetfelds wird. Deshalb ist ihre Form sehr variabel. Bei normalem Sonnenwind liegt die Magnetopause bei etwa zehn Erdradien Abstand. Die Gasblasen im Gefolge von CMEs können jedoch die Magnetosphäre ganz erheblich komprimieren. So wurde zum Beispiel die Magnetosphäre am 10. Januar 1997 bis auf fünf Erdradien zusammengestaucht.

Durch das Vorbeiströmen des Sonnenwindes an der Magnetosphäre wird durch einen Dynamoeffekt ein kompliziertes System von Strömen im Inneren der Magnetosphäre angetrieben. Das fließende Sonnenwindplasma ist dabei der Rotor dieses Dynamos, das Erdmagnetfeld der Stator. Die Vorgänge dabei sind sehr kompliziert und auch heute noch nicht bis ins Einzelne verstanden. Eine wichtige Rolle spielt stets die Verschmelzung von Feldlinien des Erdmagnetfeldes mit denen des IMF, denn dabei wird ein Bruchteil der Energie des strömenden Sonnenwindes in die Magnetosphäre übertragen. Wenn das IMF eine starke Südwärtskomponente hat, funktioniert die Feldlinienverschmelzung besonders gut, und es kommt zu dem schon erwähnten magnetischen Kurzschluss.

Eines der vom Sonnenwinddynamo angetriebenen Stromsysteme ist der äquatoriale Ringstrom. Er fließt in der Äquatorebene von Osten nach Westen in einem geozentrischen Abstand von vier bis sechs Erdradien und wird hauptsächlich von Protonen getragen. Das Eigenmagnetfeld dieses Ringstroms ist dem konstanten Erdmagnetfeld entgegengerichtet. Während gestörter Bedingungen wird dieser Strom durch den Zufluss von Teilchen aus dem Magnetosphärenschweif erheblich verstärkt, die Teilchenflüsse können um mehr als das Hundertfache

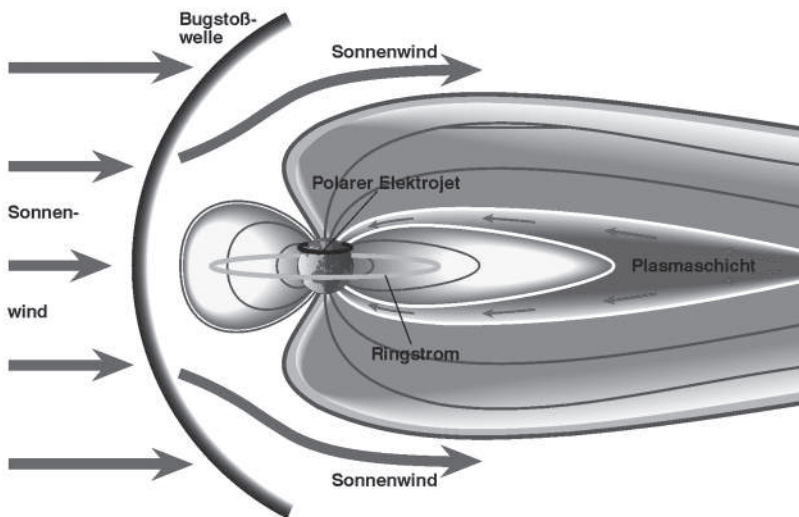


Abbildung 5: Die Magnetosphäre der Erde im Längsschnitt. Der vorbeiströmende Sonnenwind treibt komplizierte Stromsysteme im Inneren der Magnetosphäre an (zum Beispiel polarer Elektrojet und Ringstrom). Dabei werden unter anderem Elektronen aus der Plasmaschicht entlang der Feldlinien zur Erde hin in polnahe Gebiete geleitet (kleine Pfeile), wo sie das Polarlicht auslösen. Die Magnetosphäre wird durch den anströmenden Sonnenwind geformt und ständig durchgeschüttelt, ihr Schweif (rechts) flattert dabei wie eine Fahne im Wind weit in den Raum hinaus (Bildnachweis: MPS). (Farbabbildung 7, S. 164)

zunehmen. Dementsprechend beobachtet man in niedrigen Breiten während gestörter Bedingungen eine deutliche Reduktion des Gesamtfeldes am Boden. Diese Reduktion stellt als so genannter DSt-Index einen wichtigen Parameter zur Kennzeichnung der Stärke eines magnetischen Sturmes dar.

Einwirkungen aus der Magnetosphäre auf die Ionosphäre

Von besonderer Wichtigkeit sind die Stromsysteme in den Polgegenden der Erde, denn dort tauchen die Dipolfeldlinien des Erdmagneten steil in die Atmosphäre ein (Abb. 6). Auch diese Ströme werden durch den Sonnenwinddynamo in der Magnetosphäre angetrieben, aber in der Nähe der Pole reichen sie bis in die Ionosphäre in eine Höhe von

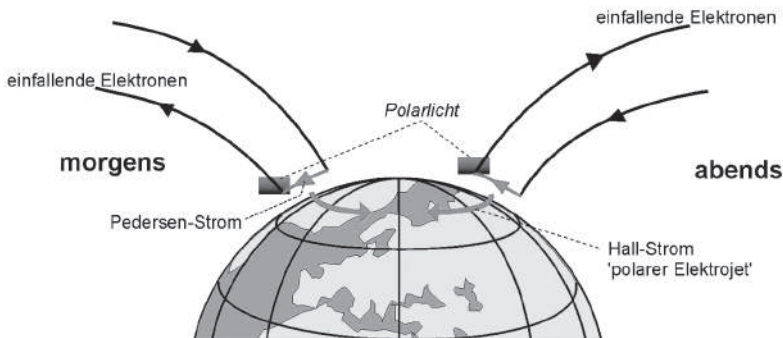


Abbildung 6: System der Birkeland-Ströme in und aus der Ionosphäre: Die Ströme werden durch Elektronen getragen, die sich auf Spiralbahnen längs der Magnetfeldlinien bewegen. Der Stromkreis der Birkeland-Ströme wird in der Ionosphäre durch die Pedersen-Ströme geschlossen. Der Hall-Strom kommt durch die Pedersen-Ströme und das senkrecht dazu stehende Erdmagnetfeld zustande. Die einfallenden Elektronen, die eine Energie größer als etwa 1 Kilo-elektronvolt aufweisen, erzeugen Polarlicht. Ähnliche Vorgänge spielen sich immer auch in der Nähe des Südpols ab (Bildnachweis: MPS).

etwa 100 bis 150 Kilometern herunter. Diese so genannten Birkeland-Ströme werden im Wesentlichen durch Elektronen getragen, die um Magnetfeldlinien spiralen. In der Ionosphäre schließt sich der Stromkreis in Form des in Nord-Süd-Richtung fließenden Pedersen-Stromes, der seinerseits einen Hall-Strom in Ost-West-Richtung antreibt. Dieser Strom wird als polarer Elektrojet bezeichnet. In vertikaler Richtung beträgt die Dicke dieser Stromschicht etwa 30 Kilometer, in horizontaler Richtung einige 100 Kilometer. Der Gesamtstrom kann bei stark gestörten Bedingungen durchaus auf eine Million Ampère anwachsen.

Hall- und Pedersen-Strom erzeugen ihrerseits ein Magnetfeld, das dem konstanten Erdmagnetfeld überlagert ist und am Boden gemessen werden kann. Das geschieht in einer Reihe von automatisierten Messstationen, deren Daten zu weiteren nützlichen Indizes für die geomagnetische Aktivität zusammengefasst werden, etwa die Planetarische Kennziffer Kp. Bei starken Störungen können die Magnetfelder so sehr schwanken, dass sie magnetische Kompassse außer Funktion setzen. Deshalb prägte Alexander von Humboldt den Begriff »magnetisches Ungewitter« für diese Vorgänge.

Die Energie der Elektronen, welche die Birkeland-Ströme tragen, reicht von einigen Elektronvolt bis zu über zehn Kilo-elektronvolt. Die

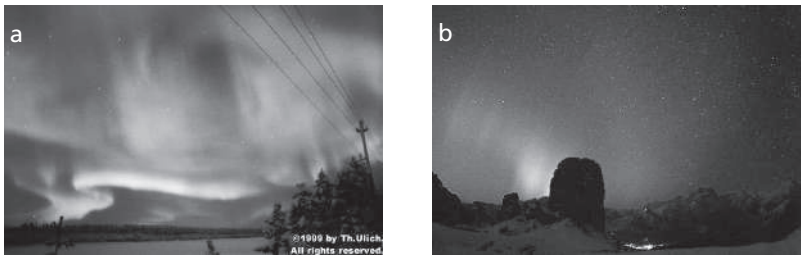


Abbildung 7: Polarlicht. Links: Ein grünes Polarlicht erfüllt den ganzen Himmel über Nordfinnland. Die grüne Farbe, die für das Polarlicht hoher geografischer Breiten charakteristisch ist, kommt zustande, wenn Sauerstoffatome von den in die Atmosphäre einfallenden Elektronen getroffen werden (Bildnachweis: Thomas Ulich). Rechts: Dieses spektakuläre Polarlicht erschien im Oktober 2003 über den Drei Zinnen in den Südtiroler Dolomiten. In mittleren geografischen Breiten ist die vorherrschende Farbe des Polarlichts rot und violett. (Farbabbildung 8, S. 164)

energiereichen Elektronen stoßen in 100 bis 300 Kilometern Höhe auf neutrale Teilchen und regen sie zum Leuchten an. Auf diese Weise entsteht das Polarlicht (lateinisch und heute auch englisch *Aurora*) – der einzige deutlich sichtbare Indikator für das Weltraumwetter. Es ist im Normalfall auf die ringförmigen Polarlichtovale bei sehr hohen Breiten beschränkt und damit von bewohnten Gebieten aus nicht zu sehen. Bei starken magnetischen Stürmen steigt die Intensität, besonders der Kiloelektronvolt-Elektronen, an. Damit wird das Polarlicht nicht nur sehr viel heller, sondern das Oval dehnt sich weit in Richtung Äquator aus und wird manchmal sogar bei uns sichtbar (Abb. 7 und 8). Bereits im Jahre 1716 hatte der englische Astronom Edmond Halley nach einem spektakulären Polarlicht mit gleichzeitigen magnetischen Störungen ganz richtig einen Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen vermutet. Polarlichter (auch Nord- oder Südlichter genannt) haben die Menschen von jeher fasziniert, und in den Sagen und Mythen der Nordlandbewohner spielten sie immer eine große Rolle. In früheren Zeiten fürchteten sich die Beobachter vor dem ungewohnten, unheimlichen Zeichen am Himmel, besonders weil es in unseren Breiten meistens tiefrot erscheint, also an Blut erinnert. Man betrachtete es daher als schlimmes Vorzeichen für Unheil und Krieg.

Die energiereichen Elektronen haben noch einen weiteren Effekt. Zusätzlich zur solaren UV-Strahlung ionisieren sie das Neutralgas und verursachen auf diese Weise eine starke Erhöhung der Plasmadichte.

Dadurch vergrößert sich die ionosphärische Leitfähigkeit, wodurch wiederum die Stromdichte noch weiter ansteigt. Zusätzlich verändern sich die Absorptions- und Reflexionseigenschaften der Ionosphäre für elektromagnetische Wellen – mit Konsequenzen für Kommunikation und Navigation.

Einwirkungen aus der Ionosphäre auf die Thermosphäre

Wo Ströme durch einen schlechten Leiter fließen, erzeugen sie Wärme. So ist es auch im Plasma der Ionosphäre. Insbesondere die Pedersen-Ströme heizen es auf wie in einem elektrischen Heizofen. Das Plasma gibt die Wärme an das Neutralgas der Atmosphäre ab, wodurch auch diese heiß wird. Obwohl die Wärmequelle zwischen 100 und 200 Kilometer hoch liegt, wird letztlich die gesamte Thermosphäre (zwischen etwa 90 und 1000 Kilometern Höhe) beeinflusst. Dadurch dehnt sie sich auch aus. Wegen der Lage des polaren Elektrojets wird diese Wärme zunächst in hohen geografischen Breiten zugeführt, gelangt dann aber durch dynamische Prozesse (Winde und atmosphärische Wellen) auch zu niedrigeren Breiten.

Auch die chemische Zusammensetzung in der Thermosphäre wird während eines Magnetsturms aufgrund einer veränderten Ionenchemie beeinflusst: Die Dichten von N_2 und O_2 werden gegenüber dem dominierenden atomaren Sauerstoff erhöht.

Auswirkungen auf technische Systeme

Während ruhiges Weltraumwetter für uns kaum wahrnehmbar ist, können Störungen erhebliche Probleme verursachen, besonders für technische Systeme (Abb. 9). Die Stärke des polaren Elektrojets variiert während eines Magnetsturms in unregelmäßiger Weise auf Zeitskalen von einigen zehn Sekunden bis zu mehreren Minuten. Damit wirkt er wie der Primärstrom in einem riesigen Transformator. Dessen Sekundärspulen können zum Beispiel lange Überlandleitungen sein, wobei der Stromkreis sich über den Erdboden schließt. Dadurch verschieben sich die Arbeitspunkte der Hochspannungstransformatoren in ungünstiger Weise, so dass diese warm laufen und sogar zerstört werden können. Auch werden Spannungsspitzen induziert, welche die Netzregulierung

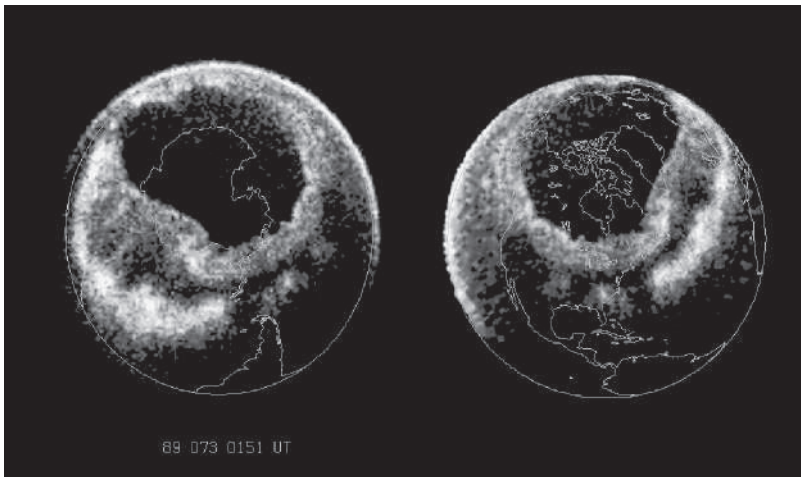


Abbildung 8: Ausgedehntes Polarlichtoval, fotografiert von dem Forschungs-satelliten *Dynamics Explorer* aus etwa 40.000 Kilometern Höhe während des stärksten geomagnetischen Sturms des letzten Jahrhunderts am 13. und 14. März 1989. Tatsächlich aufgenommen wurde nur das linke Teilbild über der Südhalbkugel. Da Polarlicht stets gleichzeitig über der Nord- und der Südhalbkugel erscheint, wurden die leuchtenden Bereiche mit Hilfe des sehr genau bekannten geomagnetischen Feldes rechnerisch auch auf die Nordhalbkugel projiziert. Das hellleuchtende Lichtband erstreckt sich quer über Mitteleuropa (rechtes Teilbild) (Bildnachweis: L. A. Frank, University of Iowa (<http://www-pi.physics.uiowa.edu/sai/gallery>)).

durcheinanderbringen und zu Sicherheitsabschaltungen führen. Bei einem schweren Magnetsturm im März 1989 fiel auf diese Weise das Stromnetz der gesamten Provinz Quebec in Kanada aus, sechs Millionen Einwohner waren neun Stunden lang ohne elektrische Energie. Schädliche Ströme werden in nördlichen Breiten auch in langen Öl-Pipelines induziert. Wenn sich über das Erdreich ein Stromkreis schließt, kann es an den Übergangsstellen Erde-Metallrohr zu erheblichen Korrosionsschäden kommen. Sehr viel indirekter sind andere Auswirkungen: So wurde etwa festgestellt, dass während Magnetstürmen die Ausfallraten bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen (etwa Rechnerchips) messbar ansteigen.

Die Teilchen, die aus der Magnetosphäre in die Ionosphäre eindringen, erhöhen lokal die Elektronendichte, besonders in hohen geographischen Breiten. Das stört die Funkwellenausbreitung und die

Kommunikation mit Satelliten. Gleichzeitig verändern die erhöhten Elektronendichten der Ionosphäre die Laufzeiten der Wellen, auf denen die meisten Navigationssysteme basieren (etwa GPS). Das kann schwerwiegende Folgen haben.

Besonders gefährdet sind künstliche Satelliten durch Störungen im Weltraumwetter. Die Aufheizung der Thermosphäre bewirkt eine Erhöhung der Luftdichte in Satellitenhöhe um bis zu 100 Prozent. Satelliten werden dadurch auf ihrer Bahn plötzlich stärker gebremst, können ihre Orientierung verlieren oder sogar abstürzen. Dies betrifft vor allem Satelliten in Höhen unter 800 Kilometern.

Eine andere Gefahr droht Satelliten in geostationären Umlaufbahnen. Hier werden die Flüsse der Ringstromteilchen während Magnetstürmen oft um mehrere Größenordnungen erhöht. Dadurch können sich isolierte Teile der Oberfläche eines Satelliten elektrisch stark aufladen, Hochspannungsüberschläge sind die Folge. Sie verursachen Defekte oder lassen bestimmte Funktionen des Satelliten total ausfallen. Auch die hochenergetischen Teilchen von solaren Flares können empfindliche Halbleiterbauelemente schädigen. Wissenschaftler haben abgeschätzt, dass allein bei Satelliten der amerikanischen Regierung jährlich etwa 150 Ausfälle aufgrund dieser beiden Schadensquellen auftreten. Die schwankenden Magnetfelder können überdies die Orientierung von magnetisch stabilisierten Satelliten stören. Wenn man bedenkt, wie stark unsere Zivilisation bereits von Satelliten abhängt (Telefon, Fernsehen, Datenübertragung, Navigation, Wettervorhersage), kann man sich ausmalen, dass Ausfälle hier erhebliche volkswirtschaftliche Schäden anrichten.

Auswirkungen auf biologische Systeme

Nicht zu vernachlässigen sind Einflüsse des gestörten Weltraumwetters auf biologische Systeme. Besonders gefährdet sind Astronauten, die wegen der Gewichtsbeschränkung in Raumfahrzeugen kaum wirksam gegen durchdringende Strahlung abgeschirmt werden können. Die Strahlendosen von starken Flares sind in der Tat lebensbedrohend. Am größten ist die Gefahr für Astronauten, die außerhalb des Raumfahrzeugs arbeiten oder lange unterwegs sind (etwa bei einem Flug zum Mars). Für das starke Sonnenflare vom Oktober 1989 hat man errechnet, dass der Strahlenfluss für einen nur mit einem Raumanzug beklei-

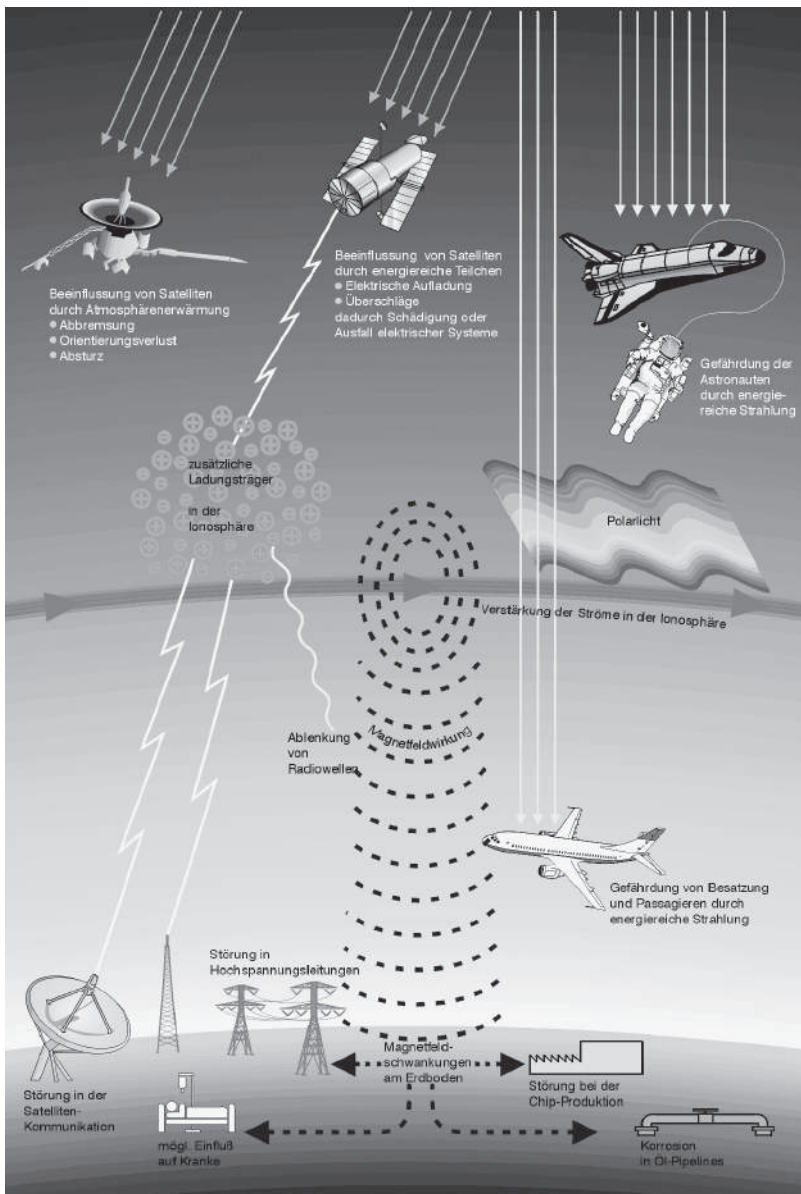


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Einflüsse des Weltraumwetters auf technische Systeme (Bildnachweis: MPS).

deten Astronauten auf dem Mond absolut tödlich gewesen wäre. Auch in extrem hoch fliegenden Flugzeugen, vor allem auf den Polarrouuten, sind Piloten und Passagiere erhöhten Strahlendosen ausgesetzt. Ströme besonders energiereicher Teilchen können gelegentlich sogar den Erdboden erreichen. Offenbar hat sich aber das Leben auf der Erde im Laufe der Evolution an derartige Teilchenschauer gewöhnt.

Aus umfangreichen statistischen Untersuchungen in Russland geht hervor, dass empfindliche Menschen oder Kranke solche subtilen Einwirkungen der Sonne (auch die Auswirkungen von Magnetstürmen) verstärkt spüren oder darauf reagieren. Seit längerer Zeit ist auch bekannt, dass Brieftauben und Zugvögel bei Magnetstürmen manchmal ihr Ziel verfehlen. In diesem Grenzgebiet zwischen Physik, Biologie und Medizin ist noch viel Forschungsarbeit zu leisten. Vielleicht wird es irgendwann zu Magnetsturmwarnungen kommen, so wie schon jetzt Ozonalarm aufgrund bestimmter Wetterlagen gegeben wird.

Kosmische Einflüsse anderer Art

Bisher haben wir nur die Sonne als verantwortlich für das Weltraumwetter betrachtet. Aber auch Einflüsse von außerhalb unseres Sonnensystems, sogar von außerhalb unserer Milchstraße, sind nicht außer Acht zu lassen. Die Zahl von extrem energiereichen Teilchen und Quanten der kosmischen Strahlung, meist extragalaktischen Ursprungs, die in das Sonnensystem eindringen und auch die Erde erreichen, scheint in den letzten Jahrtausenden ziemlich konstant gewesen zu sein, abgesehen von der schon erwähnten Modulation im Sonnenzyklus. Eine starke Erhöhung dieser Teilchenflüsse würde zum Beispiel als Folge einer Supernova-Explosion in unserer Nähe eintreten. Bei solchen kosmischen Katastrophen werden auch Röntgen- und Gammastrahlung sehr hoher Intensität emittiert. Ein Ereignis dieser Art wurde im August 1998 registriert. Hier verursachte das Sternbeben eines Neutronensternes einen Blitz aus Röntgen- und Gammastrahlen, der eine erhebliche Zunahme der Ionisation in der untersten Ionosphäre zur Folge hatte. Glücklicherweise war dieser Stern 20.000 Lichtjahre entfernt. Würde ein derartiges Ereignis innerhalb einer Entfernung von etwa 50 Lichtjahren stattfinden, so könnte allein die Röntgenstrahlung die Ozonschicht für mehrere Jahre zerstören und die Gammastrahlen würden erhebliche Strahlenschäden in der Biosphäre verursachen.

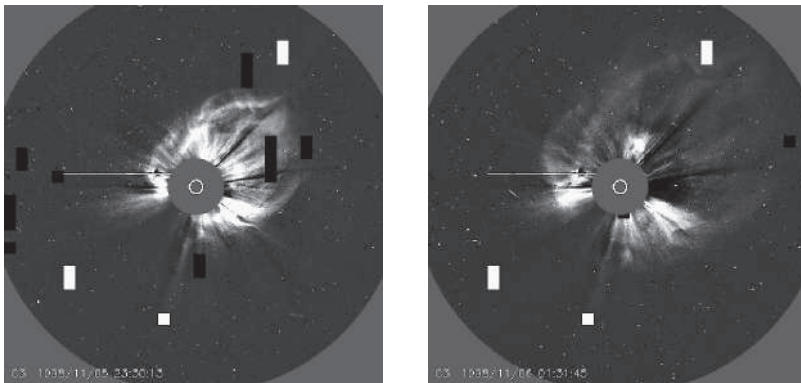


Abbildung 10: Das Halo-Ereignis vom 5. November 1998 aus der Sicht von LASCO-C3 auf SoHO. In den zwei Stunden zwischen den beiden Aufnahmen hat sich die helle Front um zehn Sonnenradien nach außen bewegt, das entspricht einer Geschwindigkeit von 1000 Kilometern pro Sekunde. 57 Stunden später setzte ein sehr starker geomagnetischer Sturm ein, nur wenige Stunden später, als aufgrund dieser Messungen vorausgesagt.

Vorhersage des Weltraumwetters

Wirksamer Schutz vor negativen Auswirkungen des Weltraumwetters ist technisch sehr schwierig. Aber auch eine zuverlässige Vorhersage wäre schon von großem Nutzen, bedenkt man nur die Vielzahl von Schäden, die sich durch rechtzeitige Vorsichtsmaßnahmen vielleicht vermeiden lassen. In vielen Forschungsinstituten weltweit wird daran gearbeitet, die Treffsicherheit bei Vorhersagen des Weltraumwetters zu vergrößern. Hierzu ist noch viel Grundlagenforschung erforderlich. Denn in der langen Kette von Ursachen und Wirkungen von der Sonne bis zur Erde gibt es noch erhebliche Verständnislücken.

Viel wäre schon gewonnen, wenn nur das Zustandekommen der explosiven Vorgänge auf der Sonne verstanden und somit vorhersagbar würde. Dies ist ein Gegenstand besonders intensiver wissenschaftlicher Arbeit. Hier hat es in den letzten sechs Jahren erhebliche Fortschritte gegeben. Eine neue Generation von Teleskopen wurde im Weltraum stationiert und hat die Sonne rund um die Uhr fest im Blick. Zwei Instrumente des Weltraumobservatoriums SoHO sind hier an erster Stelle zu nennen: Das *EUV Imaging Telescope* (EIT) liefert im Minutenab-

stand Bilder der Sonnenscheibe im Ultraviolettlicht. Vor allem, wenn man diese in schneller Abfolge quasi als Film betrachtet, werden Strukturen und dynamische Vorgänge in der Korona sichtbar wie nie zuvor: Protuberanzen, Flares, aktive Gebiete und Sonnenflecken, magnetische Feinstrukturen und vieles mehr. Der *Large Angle and Spectroscopic Coronagraph* (LASCO) beobachtet das gesamte Umfeld der Sonne von nahe dem Sonnenrand bis auf 32 Sonnenradien Abstand. Kein CME und insbesondere kein Halo-CME kann ihm entgehen. Bei diesen handelt es sich um solche CMEs, die sich entlang der Sonne-Erde-Linie bewegen. Dann erscheint die große Plasmablase auf allen Seiten der Abdeckscheibe gleichzeitig und umgibt diese wie ein Halo (Abb. 10). Nur ob das CME direkt auf die Erde zu oder von ihr weg gerichtet ist, kann mit dem Koronographen alleine nicht entschieden werden.

EIT und LASCO zusammen ermöglichen nun erstmals eine präzise Zuordnung von Vorgängen auf der Sonnenscheibe zu CMEs. Allein die Kenntnis, ob ein Halo-CME von der Erde weg oder auf sie zu gerichtet ist, hat die Treffsicherheit der Wettervorhersage schon gewaltig erhöht. Auch die zu erwartenden Laufzeiten bis zur Erde lassen sich immer besser abschätzen. Weitere Instrumente machen laufend Messungen von Sonnenwind, IMF, energiereichen Teilchen und dem Strahlungsfluss von außerhalb der Magnetosphäre, andere erfassen Teilchen und Ströme in der Magnetosphäre. Mit Radargeräten werden Auswirkungen in der Ionosphäre und Atmosphäre untersucht. Die gesamte Kette der solar-terrestrischen Beziehungen wird jetzt beinahe lückenlos durch geeignete Beobachtungen abgedeckt mit Hilfe von Raumsonden, Erd-satelliten und bodengebundenen Messanlagen. Die meisten dieser Daten erscheinen in Beinahe-Echtzeit im Internet und sind öffentlich zugänglich. Das wird von einigen Liebhabern fleißig für private Weltraumwetterprognosen genutzt, aber auch die offiziellen Warnzentren verwerten die Daten aus dem Weltraum schon regelmäßig. Mehrere Industrieländer haben solche Warnzentren eingerichtet, die das tägliche Weltraumwetter dokumentieren und Vorhersagen veröffentlichen. Je nach der Interessenlage potenzieller Kunden sind die Vorwarnzeiten unterschiedlich lang. Die Auswirkungen der solaren Röntgenstrahlung von einem Flare etwa erreichen die Erde gleichzeitig mit den optischen Informationen. Energiereiche Teilchen als Folge eines Flares erreichen die Erde frühestens 10 bis 30 Minuten später. Geomagnetische Stürme durch CMEs setzen erst nach ein bis vier Tagen ein. Weil diese Vorwarnzeiten zum Teil unzureichend kurz sind, wird fieberhaft daran gearbei-

tet, mögliche Warnzeichen für bevorstehende dramatische Entwicklungen auf der Sonne zu entdecken. Ziel muss es sein, gefährliche Eruptionen zu erkennen (und zwar Zeitpunkt, Ort und Stärke), noch bevor sie eintreten. Erst wenn dies erreicht ist, könnte man beruhigt Astronauten auf die Reise zum Mars schicken. Ein wichtiger Fortschritt in dieser Richtung wurde kürzlich erzielt und sogar die Tagespresse berichtete darüber: Fleischerhaken-ähnliche Strukturen in der Sonnenkorona (Sigmoide), im Röntgenlicht mit dem japanischen Satelliten Yokhoh beobachtet, scheinen auf bevorstehende CMEs hinzuweisen.

In jüngster Zeit wurden mehrere Weltraummissionen gestartet mit der speziellen Aufgabe, die Sonne und das Weltraumwetter besser zu verstehen. Die beiden Raumsonden der STEREO-Mission der NASA driften seit dem Start 2006 langsam von der Erde weg, die eine nach Osten, die andere nach Westen. Sie haben mit ihren Weitwinkelteleskopen ständig die ganze Sonne-Erde-Linie im Blick und verfolgen die Ausbreitung von CMEs in Richtung Erde stereoskopisch. Der japanische Hinode-Satellit untersucht seit 2006 mit seinen drei hochauflösenden Instrumenten die Wechselwirkungen zwischen dem Magnetfeld der Sonne und der Sonnenkorona. Das NASA-Programm *Living with a Star* (LWS) umfasst eine ganze Reihe von Missionen, die sich mit der fundamentalen Abhängigkeit unseres Planeten von unserem Heimatstern beschäftigen. Das Flaggschiff dieses Programms ist die Mission *Solar Dynamics Explorer* (SDO). Sie ist seit 2009 unterwegs und soll mehrere Jahre lang mit bisher nie erreichter zeitlicher, räumlicher und spektraler Auflösung die Sonne beobachten. Das illustriert, welcher Stellenwert dem Thema Sonne und Weltraumwetter heute zugemessen wird.

Sonne und Weltraumwetter im Internet

<http://sohowww.nascom.nasa.gov/>
<http://vestige.lmsal.com/TRACE/>
<http://star.mpae.gwdg.de/>
<http://umbra.nascom.nasa.gov/images/latest.html>
<http://esa-spaceweather.net/>
<http://www.sec.noaa.gov/SWN/>
<http://www.spaceweather.com/>
<http://dxlc.com/solar/>

<http://space.rice.edu/ISTP/>
<http://www.solen.info/solar/>
http://wdc.kugi.kyoto-u.ac.jp/dst_realtime/index.html
<http://www.swpc.noaa.gov/today.html>
<http://de.wikipedia.org/wiki/Hinode>
http://www.nasa.gov/mission_pages/sdo/main/index.html
<http://stereo.gsfc.nasa.gov/>
http://www.swpc.noaa.gov/ace/ace_rtsw_data.html
<http://umbra.nascom.nasa.gov/sdac.html>
<http://sdo.gsfc.nasa.gov/mission/spaceweather/prediction.php>
<http://previ.obspm.fr/index.php?page=forecasts>
<http://sidc.oma.be/>
<http://www.cls.fr/previsol/>
http://www.ava.fmi.fi/spee/links_all.html

Literatur

- Bothmer V., Daglis I.A. (Eds.) Space Weather: Physics and Effects. Berlin u. a. (Springer) 2007.
- Carlowicz M.J., Lopez R.E. (2002) Storms from the Sun: The Emerging Science of Space Weather. Washington, DC (Joseph Henry Press).
- Glassmeier K.H., Scholer M. (Hrsgg.): Plasmaphysik im Sonnensystem. Mannheim (BI-Wissenschaftsverlag) 1991.
- Golub L., Paschoff J.M. (2009) The Solar Corona. Cambridge (Cambridge University Press).
- Hanslmeier, A. (2007) The Sun and Space Weather. Astrophysics and Space Science Library, Band 347. Dordrecht (Springer), 2. Auflage.
- Hargreaves J.K. (1992) The solar-terrestrial environment. Cambridge (Cambridge University Press).
- Lilensten J. (2007) Space Weather: Research towards Applications in Europe. Astrophysics and Space Science Library, Band 344. Dordrecht (Springer).
- Song P., Singer H.J., Siscoe G.L. (Eds.) Space Weather. AGU's Geophysical Monographs, Band 125. Washington, DC (American Geophysical Union) 2001.

Christian C. Voigt

Moderne Wildtierforschung im Dienste des Naturschutzes¹

Die menschliche Bevölkerung wächst exponentiell, breitet sich in vormals unberührte Ökosysteme aus und gerät dadurch in intensiven Kontakt zu Wildtieren. Dieser Kontakt geht oftmals auf Kosten der Tiere, denn sie werden entweder aus ihren ursprünglichen Habitaten verdrängt oder bejagt und manchmal sogar ausgerottet. Wie lässt sich dieses allgegenwärtige Schema durchbrechen? Kann es zu einer dauerhaften Koexistenz zwischen Wildtieren und dem Menschen kommen? Und wie lösen wir Konflikte zwischen den legitimen Ansprüchen des Menschen und der Natur?

In meinen Ausführungen werde ich auf drei Aspekte eingehen, die mir für Lösung des Mensch-Wildtier-Dilemmas maßgeblich zu sein scheinen. Erstens müssen wir uns dieser Thematik mit modernen Methoden nähern und dafür auch die eventuell höheren Kosten billigend in Kauf nehmen, denn Arterhaltung und Naturschutz ist eine Investition in die Zukunft, die sich auch langfristig für den Menschen auszahlt. Zweitens müssen wir einen transdisziplinären Ansatz verfolgen, um Konfliktsituationen zwischen Menschen und Wildtieren zu lösen. Ein solcher Ansatz besteht darin, die Interessensparteien, wie die lokale Bevölkerung, Landnutzer, Industrie etc., in die Forschung und somit in die Lösung des Problems miteinzubeziehen. Nur dadurch wird gewährleistet, dass die Forschungsergebnisse auch in die Praxis umgesetzt werden und somit Wirkung zeigen. Drittens bedarf es innovativer Ideen, um flexibel auf neue Problemsituationen einzugehen. Für diese gedankliche Kreativität müssen wir von Kindesbeinen an lernen, unsere Umwelt genau zu beobachten, die Kreativität in der schulischen Ausbildung fördern und zulassen, dass mitunter auch ungewöhnliche Wege beschritten werden, denn letztendlich hat uns unser bisheriger Weg in die derzeitige Misere geführt. Diese drei Punkte werde ich versuchen anhand zweier Beispiele zu verdeutlichen.

1 Vortrag beim XLAB Science Festival 2007.

Vampirfledermäuse in Lateinamerika

Der Vampir ist kein Mythos, sondern ein real existierendes Lebewesen. Es ist eine Fledermaus, die nur in Lateinamerika vorkommt, sich ausschließlich von Blut ernährt und interessante Anpassungen an diese Lebensweise aufweist. Vampirfledermäuse orten auf Nahrungssuche im Flug ihre Opfer anhand von Bewegungsgeräuschen, aber auch mit Hilfe von Wärmesensoren, die sie im Nasenblatt tragen. Sie nähern sich ihrem Opfer auf allen Vieren und ritzen dann mit rasiermesserscharfen Zähnen die Haut ein wenig an. Die Opfer spüren diese Verwundung meist nicht. Blut tritt aus, das auf Grund von Anti-Koagglutinantien im Speichel des Vampirs nicht verklumpt. Daher schließt sich die Wunde nicht unmittelbar wieder, sondern blutet mindestens eine halbe Stunde lang nach. Das austretende Blut leckt der Vampir mit der Zunge auf. Er ist also kein Blutsauger, sondern ein Blutlecker. Manchmal lecken mehrere Vampire gemeinsam an einer Wunde. Wiederholen sich diese Verwundungen in aufeinander folgenden Nächten, kann dies das Opfer schwächen und letztendlich auch zum Tode führen. Auch Menschen können wie jedes größere warmblütige Säugetier theoretisch zu Opfern werden. Dies spielt in der Praxis aber kaum eine Rolle, da sie normalerweise nicht unter freiem Himmel übernachten. Nach der Blutmahlzeit fliegt eine Vampirfledermaus in ihre Kolonie zurück. Dort teilt sie mitunter den Mageninhalt mit nicht verwandten Artgenossen. Eine solche Verhaltensweise nennt man reziproken Altruismus, der im Unterschied zum Altruismus unter Verwandten im Tierreich einzigartig ist und den die Vampirfledermaus mit dem Menschen gemeinsam hat.

Der Vampir ist ein faszinierender Organismus, aber gleichzeitig ein Problemtier. Als Problemtier tritt er in Erscheinung, seit in großem Umfang tropischer Regenwald in Viehweiden umgewandelt wird. Wo der Primärwald intakt ist, beispielsweise in unserem Arbeitsgebiet im Amazonasbecken Ecuadors, erreichen Vampirfledermäuse nur geringe Populationsdichten. Wo der Wald in größerem Maß gerodet ist, beispielsweise in Costa Rica, haben sich die Vampirfledermäuse stark vermehrt. Dort schwächen sie das Weidevieh durch den ständigen Blutfluss und können möglicherweise auch das Tollwutvirus übertragen, da Vampirfledermäuse ein natürliches Reservoir für den Tollwuterreger darstellen. Die drängende Frage, die sich in Costa Rica stellte, war

die nach den Ursachen für die starke Vermehrung der Vampirfledermäuse. Doch wie sollte man eine solche Frage beantworten?

Isotopenanalyse in der Wildtierforschung

Die Isotopenanalyse war der methodische Schlüssel, der es unserer Arbeitsgruppe ermöglichte, diese Frage zu beantworten. Die Isotopenanalyse an sich ist keine neu entwickelte Methode, neu jedoch war ihre Anwendung in der Wildtierforschung. Wildtiere bestehen wie der Mensch und jede andere Art Biomasse zu einem großen Teil aus Kohlenstoff in Form von Proteinen, Zuckern und Fetten. Kohlenstoff existiert in Form des radioaktiven Isotops ^{14}C sowie zweier nicht radioaktiver Isotope ^{13}C und ^{12}C . Nur die beiden stabilen Isotope spielen bei der Isotopenanalyse, wie sie in unserer Arbeitsgruppe betrieben wird, eine Rolle. Sie kommen in unterschiedlichen Verhältnissen in der Umgebung vor. Das ist abhängig von den Pflanzen, die Kohlenstoffdioxid (CO_2) im Rahmen der Fotosynthese in Biomasse umwandeln. Es gibt C_3 -Pflanzen, die CO_2 in Form von C_3 -Molekülen fixieren, deren primäre Fotosyntheseprodukte also C_3 -Körper sind. Andere Pflanzen, die C_4 -Pflanzen, produzieren als primäre Fotosyntheseprodukte C_4 -Körper. C_3 -Pflanzen haben ein ganz anderes Verhältnis der Isotope ^{13}C und ^{12}C als C_4 -Pflanzen. Da sich ein Tierkörper aus dem zusammensetzt, was das Tier zu sich genommen hat – man ist, was man isst –, weisen die Körper der Pflanzenfresser unterschiedliche Isotopenverhältnisse auf, je nachdem ob sie sich bevorzugt von C_3 -Pflanzen oder C_4 -Pflanzen ernähren. Wenn man die Isotope im Körper analysiert, kann man Rückschlüsse auf die bevorzugten Nahrungsquellen eines Tieres ziehen. Das gemessene Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ wird im Verhältnis zu einem internationalen Standard als Deltawert $\delta^{13}\text{C}$ in Promille angegeben. Da der internationale Standard reicher an dem schweren Isotop ist als die Proben aus dem Untersuchungsgebiet, sind deren Werte negativ.

Das Untersuchungsgebiet um die Station *La Selva* in Costa Rica liegt in einem ursprünglichen, artenreichen Regenwald. Die pflanzliche Vielfalt beeindruckt jeden Botaniker. Über 70 Fledermausarten bevölkern den Wald, während in mitteleuropäischen Wäldern nur etwa fünf Arten vorkommen. Dazu kommen über 300 Vogelarten, etliche Reptilien und Amphibien, beispielsweise farbenprächtige Pfeilgiftfrösche.

Dieses paradiesische Gebiet ist ein Schutzgebiet, welches unmittelbar von Viehweiden umgeben wird. Die Viehweiden sind stabil, da sie auf mineralischen Böden liegen, sind also nachhaltig bewirtschaftbar. Dennoch kommt es zu verschiedenen Problemen, von denen eines die Erosion ist, ein anderes die Vampire.

Der Aktionsradius einer Vampirfledermaus beträgt etwa 5 km um sein Tagesquartier herum. Ein Vampir, den man im Grenzgebiet fängt, hat die Möglichkeit, sowohl auf den Viehweiden als auch im Wald nach Nahrung zu suchen. Die beiden Habitate Wald und Viehweide sind in ihrer Isotopenzusammensetzung sehr verschieden. Auf der Viehweide wächst Gras, eine C_4 -Pflanze. Die meisten Regenwaldpflanzen hingegen sind C_3 -Pflanzen. Das hat zur Folge, dass alle Regenwaldtiere ein anderes Isotopenverhältnis haben als die Kühe, die auf der Viehweide stehen.

Am Anfang einer C_4 -Nahrungskette steht beispielsweise der Mais. Der Pflanzenfresser konsumiert Mais und weist ein Isotopenverhältnis von -11‰ auf. Eine Vampirfledermaus, die Blut dieses Pflanzenfressers aufnimmt, hat ein Isotopenverhältnis von -9‰ . Ihr Isotopenverhältnis zeigt an, dass sie Teil der C_4 -Nahrungskette ist.

Ein typischer Konsument von C_3 -Pflanzen weist dagegen ein Isotopenverhältnis von -27‰ auf. Das Isotopenverhältnis der Vampirfledermaus, die sich vom Blut dieses Pflanzenfressers ernährt, liegt entsprechend bei -25‰ . Äußerlich sind die beiden Vampire nicht zu unterscheiden.

Der Atem des Vampirs

Unser methodischer Kniff besteht nun darin, dass wir keine Gewebeproben der Tiere benötigen, um ihr Isotopenverhältnis zu bestimmen. Vielmehr sammeln wir den Atem der Vampire. Das ist möglich, weil sich im Atem das widerspiegelt, was die Tiere verstoffwechseln: Das Kohlenstoffatom im Kohlenstoffdioxid der Ausatemluft entstammt der Nahrung.

Vampirfledermäuse lassen sich mit feinmaschigen Netzen fangen, in die sie hineinfliegen, weil sie sie schlecht anhand ihres Echos orten können. Die gefangenen Tiere werden in Mullbinden gewickelt, sie wirken dann ruhig und wenig gestresst. Ein derart fixiertes Tier wird in einen geschlossenen Container gelegt, der mit CO_2 -freier Frischluft

durchflutet wird. Dann stoppt man die Frischluftzufuhr für eine Minute, so dass CO₂ aus der Ausatemluft im Container akkumuliert. Am Container befindet sich eine Spritze, mit der sich die Teflonmembran im Deckel eines Glasbehälters durchstechen lässt. Da der Glasbehälter evakuiert ist, also keine Luft in sich birgt, saugt er sich mit der Atemluft des Vampirs aus dem Container voll. Wir haben mittlerweile die Atemproben von vielen Tieren gesammelt und in unserem Labor am Leibniz-Institut für Zoo- und Wildtierforschung analysiert. Das Ergebnis war, dass der Atem nahezu aller Vampirfledermäuse ein relativ hohes Isotopenverhältnis aufwies, das typisch für die C₄-Nahrungskette ist. Ein paar wenige Tiere zeigten ein intermediäres Isotopenverhältnis, sie suchten Blut sowohl an Regenwaldtieren als auch am Vieh. Aber die große Mehrzahl der Vampire wählte als Opfer nahezu ausschließlich das Vieh.

Worauf basiert diese Nahrungspräferenz? Unsere Mutmaßung besteht darin, dass die Vampirfledermäuse gelernt haben, wo sie das eingezäunte Vieh finden. Eine unbewegliche Nahrungsquelle ist viel leichter verfügbar als beispielsweise ein Tapir, der den Regenwald durchwandert. Unsere Empfehlung an die lokalen Viehbauern lautet daher, größere Weiden anzulegen und die Herden regelmäßig von einer Stelle zur nächsten zu treiben, so dass die Fledermäuse ihren Aufenthaltsort nicht vorhersagen können. Die Phase der Umsetzung ist angelaufen, nun warten wir, ob sich Erfolge einstellen.

Ein Zuchtprogramm für den Iberischen Luchs

Die bedrohteste Katzenart der Welt ist nicht der Sibirische Tiger und nicht der Amurleopard, sondern sie lebt ganz in unserer Nähe auf der iberischen Halbinsel. Es ist der Iberische Luchs, von dem nur noch etwa 120 Individuen existieren. Diese Population schwindet weiterhin, denn den Luchsen mangelt es an Beutetieren. Der Luchs ist spezialisiert auf die Kaninchenjagd, und Spanien war berühmt für seine Kaninchen. Schon die alten Römer nannten Spanien das Land der Kaninchen. Diese Kaninchenpopulation ist eingebrochen, seit in Europa eine Kaninchenseuche, die Myxomatose, ausbrach. Die Myxomatose schwappte über die Pyrenäen nach Spanien und entzog dem Luchs die Nahrungsgrundlage.

Auf Grund der akuten Bedrohung möchte die spanische Regierung

den Bestand des dort heimischen Luchses durch ein Zuchtprogramm stützen. Zu diesem Zuchtprogramm gehören 40 Luchse in Einrichtungen, die der Öffentlichkeit nicht zugänglich sind. Die Zucht gestaltete sich schwierig. Für eine effiziente Nachzucht ist es wichtig, trächtige Katzen zu schonen und nicht trächtige Katzen erneut mit dem Kater kopulieren zu lassen. Das grundlegende Problem besteht also darin, die Trächtigkeit einer Kätzin zu beurteilen. Dazu benötigt man eine Blutprobe, um darin bestimmte Hormone, beispielsweise Progesteron, nachzuweisen. Zur Blutentnahme muss eine Kätzin narkotisiert werden. Ist die Kätzin aber bereits trächtig, schadet die Narkose potenziell der Frucht.

Schonende Blutentnahme

Um einen Ausweg aus diesem Dilemma zu finden, suchten die verantwortlichen Personen des Zuchtprogramms bei unserem Institut Hilfe. Wir boten ihnen einen Trächtigkeitsnachweis ohne Narkose an. Dieser beruht auf einer innovativen Idee und der »Mitarbeit« einer hoch spezialisierten Wanze (Farbabb. 9 und 10, S.165). Dieser Parasit trinkt Blut in großen Mengen, bis zu 4 ml innerhalb weniger Minuten. Sein Stich ist so groß wie der einer Mücke und fügt dem Opfer keinen Schaden zu. Normalerweise merken die Opfer nichts von dem Stich, denn der Rohrkopf des Insektenrüssels, der unter die Haut geschoben wird, ist deutlich feiner als eine Kanüle. Außerdem injiziert die Wanze schmerzstillende Stoffe in die Einstichstelle. Nach dem Stich befindet sich das Blut unverändert im Kopf der Wanze. Man pflückt die Wanze ab wie eine Beere und entnimmt das Blut mit einer Kanüle, so dass die gewünschten Blutparameter, beispielsweise das Sexualsteroidhormon Progesteron als Trächtigkeitsnachweis, quantifiziert werden können. Um die Wanze zum Luchs zu bringen, muss man das Verhalten beider Tierarten kennen und diese Kenntnisse ausnutzen. Luchse liegen gerne auf Korkplatten, weil diese isolierend sind. Man kann nun Löcher in die Platten bohren, in denen sich die Wanzen verstecken können. Nachdem der Luchs eine halbe Stunde auf der Korkplatte geruht hat, ohne zu merken, dass eine Blutprobe genommen wurde, entnimmt man die Wanzen aus der Platte. Mit dieser einfachen Technik lassen sich viele Blutproben nehmen. Ist der Trächtigkeits test negativ, führt man die Katze erneut zum Kater. Ist er positiv, bringt die Kätzin ein

paar Monate später zwei bis drei Jungluchse zur Welt. So wurde der Zuchterfolg der Iberischen Luchse enorm gesteigert und führt hoffentlich dazu, dass die Gefangenenpopulation sich vergrößert, so dass die Tiere zu einem späteren Zeitpunkt wieder in die freie Wildbahn ausgesetzt werden können.

Neue Methoden für neue Herausforderungen

Blutentnahmen bei kleinen Säugetieren sind generell ein Problem, nicht nur bei Wildtieren, sondern auch in der Landwirtschaft und in der Tierforschung. Die normale Blutentnahmemethode bei einer Labormaus ist im retroorbitalen Sinus, d. h. es wird mit der Spitze einer Pasteurpipette der Glaskörper des Auges zur Seite gedrückt, ein Adergeflecht hinter dem Auge durchstoßen und Blut entnommen. Die Mäuse müssen narkotisiert werden und sind sehr gestresst. Die Methode ist martialisch und tierschutzrechtlich umstritten und dennoch *State of the Art*. Unsere Idee war, auch hier anstelle der retroorbitalen Punktion Wanzen zu verwenden.

Auch beim Menschen wurden diese Wanzen schon angewandt. In Lateinamerika, wo sie herkommen, sind die Wanzen Überträger der Chagaskrankheit. Früher war diese Krankheit nur schwer nachzuweisen, da der Parasit, ein Trypanosom, nur in ganz geringer Konzentration im Blut vorkommt. Deshalb bediente man sich zur Diagnose der Wanzen. Patienten, die über Symptome der Chagas-Krankheit klagten, mussten sich eine solche Wanze auf die Haut setzen lassen. Die Wanze trank ein bisschen Blut vom Patienten und nahm – falls vorhanden – den Blutparasiten mit auf. Erst in der Wanze vermehrt sich dann der Erreger und kann nachgewiesen werden. So diagnostizierte man Chagas, bevor es die moderne Antikörperanalyse gab. Die Wanze hat also bereits eine medizinische Anwendung hinter sich und großes Potenzial für die Zukunft. Unsere *Business*-Idee, die Wanzen im Pharmabereich als tierschonende Methode zur Blutentnahme anzuwenden, wurde im bundesweiten Wettbewerb der Unternehmensberaterfirma McKinsey & Company ausgezeichnet.

Neue Probleme erkennt man nur, wenn man mit beteiligten Personen, d. h. Landwirten, Jägern, Interessenvertretern aus der Industrie etc., in Kontakt tritt. Auch die Ergebnisse der modernsten Untersuchungen wirken nur für den Wildtierschutz, wenn man sie den un-

mittelbar Betroffenen nahe bringt und mit ihnen zusammenarbeitet. Wissenschaftler dürfen sich nicht im Elfenbeinturm bewegen, wo sie sich nur mit ihresgleichen austauschen. Dann würde die Tierwelt von ihren Erkenntnissen nicht profitieren.

Literatur

- Vos A., Müller T., Neubert L., Voigt C.C. (2010) Validation of a less-invasive blood sampling technique in rabies serology using Reduviid bugs (Triatominae, Hemiptera). *Journal of Zoo and Wildlife Medicine*. In press.
- Jewgenow K., Braun B.C., Göritz F., Voigt C.C., Martínez F., Anaya L., Vargas A., Dehnhard M. (2009) Pregnancy diagnosis in Iberian lynx (*Lynx pardinus*) based on urinary and blood plasma hormones. In: *Iberian Lynx ex situ conservation: An interdisciplinary approach* (A. Vargas, C. Breitenmoser, and U. Breitenmoser, eds.): Fundación Biodiversidad/ICN Cat Specialist Group, S. 377-391.
- Voigt C.C. (2009) Studying animal diets in-situ using portable infrared stable isotope analyzers. *Biotropica* 41, S. 271-274.
- Braun B.C., Frank A., Dehnhard M., Voigt C.C., Vargas A., Göritz F., Jewgenow K. (2009) Pregnancy diagnosis in urine of Iberian lynx (*Lynx pardinus*). *Theriogenology* 71, S. 754-761.
- Voigt C.C., Baier L., Speakman J.R., Siemers B.M. (2008) Stable carbon isotopes in exhaled breath as tracers for dietary information in birds and mammals. *Journal of Experimental Biology* 211, S. 2233-38.
- Voigt C.C., Grasse P., Rex K., Hetz S.K., Speakman J.R. (2008) Bat breath reveals metabolic substrate use in free-ranging vampires. *Journal of Comparative Physiology B* 178, S. 9-16.
- Voigt C.C., Kelm D.H. (2006) Host preference of the common vampire bat *Desmodus rotundus* assessed by stable isotopes. *Journal of Mammalogy* 87, S. 1-6.
- Becker P.H., Voigt C.C., Arnold J.M., Nagel R. (2006) A technique to bleed incubating birds without trapping: A blood-sucking bug in a hollow egg. *Journal for Ornithology* (Springer) 147, S. 115-118.
- Voigt C.C., Peschel U., Wibbelt G., Frölich K. (2006) Validation of a new and less stressful blood-sampling technique for antibody analyses in wild and captive animals. *Journal of Wildlife Diseases* 42(2), S. 466-469.

- Thomsen R., Voigt C.C. (2006) Non-invasive blood sampling from primates using laboratory-bred blood-sucking bugs (*Dipetalogaster maximus*; Reduviidae, Heteroptera). *Primates* 47, S. 397-400.
- Voigt C.C., Faßbender M., Dehnhard M., Jewgenow K., Wibbelt G., Hofer H., Schaub G.A. (2004) Validation of a minimally invasive blood sampling technique for hormonal analysis in domestic rabbits. *General and Comparative Endocrinology* 135, S. 100-107.

Anna Frebel

Auf der Spur der Sternreise¹

Der Hauch von Ewigkeit, den wir beim Blick in den sternübersäten Nachthimmel zu spüren glauben, ist eine gelungene Täuschung. Es gab eine Zeit, in der noch kein Stern am Himmel stand und das Universum gänzlich dunkel war. Nur allmählich, beginnend etwa einige 100 Millionen Jahre nach dem Urknall, formten sich erste Sonnen, die ihr strahlendes Licht durchs All schickten. Und erst nach einer Milliarde Jahre bildeten sich die ersten größeren Sternsysteme, die Vorläufer heutiger Galaxien.

In jener Epoche entstand das Universum, so wie wir es heute kennen, und genau darum ist diese frühe Zeit so wichtig. Glücklicherweise werden wir mittlerweile immer öfter fündig, wenn wir nach den ältesten Sternen des Kosmos suchen. Immer besser verstehen wir daher deren Entstehungsgeschichte und damit auch die der Galaxien. Die stellare Archäologie leistet aber noch mehr: Indem wir die Entstehungszeit der ältesten Sterne bestimmen, können wir sogar Untergrenzen für das Alter des Universums festlegen und weitere kosmologische Fragen beantworten.

Als sich die ersten Sterne aus verklumpenden Gaswolken bildeten, bestand die Materie im Universum nur aus Wasserstoff und Helium sowie aus Spuren von Lithium. Wegen ihrer, wie theoretische Überlegungen zeigten, enorm großen Massen waren Dichte und Temperatur im Inneren dieser Sterne besonders hoch. Das führte dazu, dass der stellare Brennstoff, der sie mittels Kernfusion zum Leuchten brachte, extrem schnell aufgebraucht wurde und diese Sonnen bereits nach wenigen Millionen Jahren als Supernovae explodierten. Diese äußerst energiereichen Ereignisse läuteten die Geburtsstunde der »Metalle« ein. Dabei wurden nämlich erstmals auch schwerere Elemente synthetisiert und in das bis dahin »unverschmutzte« Gas des Universums hinausgeschleudert. Mit dem Begriff Metalle bezeichnen wir im Astro-

¹ Frebel, Anna: Auf der Spur der Sternreise, Spektrum der Wissenschaft 9/2008, S. 24-32; Abdruck genehmigt durch Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH Heidelberg, 2010.

nomenjargon alle Elemente, die schwerer sind als die leichtesten Atome Wasserstoff und Helium.

Die ersten Anreicherungen der kosmischen Materie veränderten die Entstehungsbedingungen für alle weiteren Sterngenerationen, von nun bildeten sich neue Sterne aus dem für immer chemisch veränderten interstellaren Medium. Die ersten solcher mit Metallen angereicherten Sterne bezeichnen die Astrophysiker heute als Population II. Sie bewegen sich überwiegend im galaktischen Halo, einer Art kugelförmiger Atmosphäre aus Gas, Dunkler Materie und relativ wenigen Sternen rund um unsere Milchstraße. Die galaktische Scheibe hingegen birgt die viel später entstandenen, also jüngeren Sterne der Population I, zu denen etwa unsere Sonne gehört.

Den mit Abstand wichtigsten Hinweis auf das Alter eines Sterns liefert uns die Häufigkeit von Metallen in seiner Atmosphäre. Astronomen hatten erstmals um das Jahr 1940 vermutet, dass manche Sterne geringere Mengen an Metallen enthalten könnten als der Referenzstern der Astronomie, unsere Sonne. Zunächst wurden ihre Ergebnisse zwar ungenauen Analysemethoden zugeschrieben, weitere Beobachtungen bestätigten sie jedoch. Anfang der 1950er Jahre stießen die Forscher in Sternspektren dann immer häufiger auf ungewöhnlich schwache Absorptionslinien von Metallen. Die Stärke dieser Linien ist ein Maß dafür, wie häufig die jeweiligen Elemente in den Sternatmosphären vorkommen. Solche metallarmen Sterne entstanden in einer Zeit, in der Metalle im Kosmos noch selten waren, seine chemische Evolution also noch in den Kinderschuhen steckte.

Gehen stellare Archäologen auf die Suche nach alten Sternen, versuchen sie daher, anhand der spektralen Absorptionslinien deren Metallizität zu bestimmen: Welche Metalle kommen darin mit welcher Häufigkeit vor? Als Kürzel für den Vergleich stellarer Elementhäufigkeiten hat sich fachlich eine Klammernotation eingebürgert:

$[A/B] = \log_{10} (N_A/N_B)_{\text{Stern}} - \log_{10} (N_A/N_B)_{\text{Sonne}}$. Dabei wird, vereinfacht gesagt, die Anzahl der Atome eines Elements A in der Atmosphäre eines Sterns (abgekürzt durch N_A) ins Verhältnis zur Anzahl der Atome des Elements B (N_B) im selben Stern gesetzt und das Ergebnis auf die entsprechenden Werte in der Sonnenatmosphäre bezogen.

Insbesondere die Häufigkeit von Eisen (Ferrum, Fe) ist ein guter Indikator für die Metallizität, beide Angaben werden oft sogar synonym gebraucht. Je niedriger der Wert, desto älter ist das Himmelsobjekt in der Regel. Üblicherweise wird für die Bestimmung der Me-

tallizität eines Sterns aus den Messungen von Eisen (Fe) und Wasserstoff (H) der Wert $[\text{Fe}/\text{H}]$ ermittelt. Er gilt als guter Indikator für die Metallizität. Die bekannten Sterne der Milchstraße besitzen Metallizitäten zwischen plus 1 und minus 5,4 (Abb. 1). Positive Werte bedeuten, dass ein Stern mehr Eisenatome pro Wasserstoffatom enthält als die Sonne. Negative Werte zeigen hingegen an, dass der Stern metallärmer als unser Zentralgestirn ist. In den metallärmsten Sternen, die wir kennen, beträgt $[\text{Fe}/\text{H}]$ weniger als minus 5. Hier findet sich nur ein Eisenatom pro mehrere Milliarden Wasserstoffatome (in der Sonne beträgt das Verhältnis 1/31.000). Als Maß für die Metallizität solcher Sterne kann $[\text{Fe}/\text{H}]$ bei so geringen Eisenhäufigkeiten allerdings nicht länger gelten.

Wie tief in die Vergangenheit können wir zurückblicken?

Wie aber steht es um die Existenz von Sternen aus dem ganz frühen Universum – gibt es sie möglicherweise immer noch? In den 1980er Jahren schlugen Astronomen erstmals die Existenz einer dritten Population vor, zu der nur die allerersten Sterne des frühen Universums gehören sollten. Sie nahmen dabei an, dass die Metallizitäten dieser Sterne kleiner als minus 3 sein würden, dass ihr Eisenanteil also bei weniger als einem Tausendstel des entsprechenden solaren Werts liegt. Einfache Modelle der chemischen Entwicklung der Milchstraße sagten eine ganze Reihe solcher Sterne voraus, die ersten Suchanstrengungen blieben allerdings erfolglos.

Erst die immer größer angelegten Himmelsdurchmusterungen der folgenden Jahrzehnte führten zu den lang ersehnten Entdeckungen einiger Sterne mit den erwarteten Metallizitäten. Anders als die Modelle erwarten ließen, erwiesen sie sich aber als extrem selten. Noch heute ist es auf Grund der Komplexität der chemischen Evolution schwierig, sogar fast unmöglich, die Verteilung metallarmer Sterne korrekt zu modellieren. So wurde auch erst viel später, mit dem Aufkommen aufwändiger kosmologischer Simulationen, mit der Population III eine auf physikalischen Gründen basierende Definition für die metallfreien Sterne der ersten Generation eingeführt.

Langjähriger Rekordhalter unter den uns bekannten ältesten Sternen war CD $-38^\circ 245$. Im Jahr 1984 bestimmte man seine Metallizität zu etwa minus 4,0. Das entspricht rund einem 10.000stel des solaren Werts und schien kaum mehr unterbietbar. Tatsächlich dauerte es fast

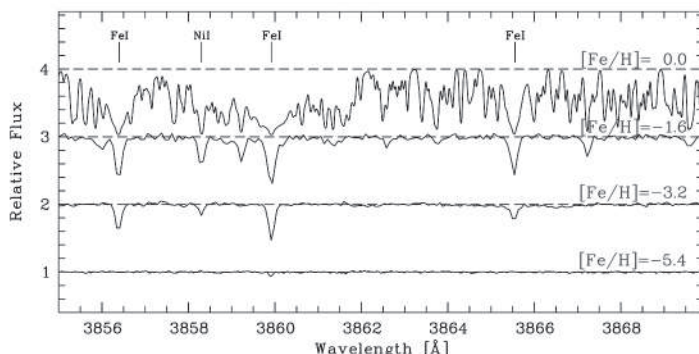


Abbildung 1: Spektrum der Sonne zwischen 385,5 und 387 nm Wellenlänge (*Wavelength*) im Vergleich mit den Spektren metallarmer Sterne. Die Intensität (*Relative Flux*) des Sonnenspektrums ist am höchsten, es weist eine Fülle charakteristischer, sich überlagernder elementspezifischer Peaks auf (oberstes Spektrum, $[Fe/H] = 0,0$). Insbesondere die Peaks des einwertigen Eisens (FeI) und Nickels (NiI) lassen sich auch in den Spektren von Sternen identifizieren, die älter als die Sonne sind (zweites Spektrum von oben G66-30 und drittes Spektrum von oben G64-12). Ihre Metallizität, für die $[Fe/H]$ als Indikator gilt, ist geringer als die der Sonne. Der metallärmste bislang bekannte Stern ist HE 1327-2326 (unterstes Spektrum, $[Fe/H] = -5,4$). Er wurde 2005 entdeckt und gehört zu den »Greisen« des Universums.

20 Jahre, bis Forscher bei der Hamburg/ESO-Himmelsdurchmusterung im Jahr 2002 erneut fündig wurden: Der Stern HE 0107-5240 wies mit nur einem 150.000stel der solaren Eisenhäufigkeit sensationelle Werte auf. Seine Entdeckung stellte sich als Durchbruch auf diesem Arbeitsgebiet heraus: Endlich war klar, dass sich extrem metallarme Halo-Sterne, die ältesten Zeugen des frühen Universums, tatsächlich am Nachthimmel beobachten lassen.

Noch einmal drei Jahre später, damals arbeitete ich an der *Australian National University*, entdeckte ein internationales Team unter meiner Leitung den Stern HE 1327-2326, dessen Eisenhäufigkeit bei gerade einmal einem 250.000stel des solaren Eisens liegt. Zwar verfolgt derzeit eine ganze Reihe von Projekten das Ziel, weitere solche außerordentlich alten Sterne zu finden, doch dieser Rekord wurde bis heute nicht gebrochen. Immerhin fand man inzwischen ein drittes Objekt, das den einstigen »Rekordstern« CD -38° 245 unterbietet.

Supernovae als Elementlieferanten

Als Astrophysiker chemische Analysen der »Sterngreise« durchführten, stießen sie auf eine enorme und unerwartete Vielfalt und Häufigkeit von Elementen. Typischerweise weisen die Häufigkeiten einzelner Elemente in metallarmen Sternen ähnliche Verhältnisse zueinander auf wie im Fall der Sonne, wenngleich die absoluten Zahlen natürlich niedriger sind. Bei Sternen mit sehr geringen Metallizitäten stößt man aber immer öfter auf Objekte mit unerwarteten Elementhäufigkeiten. Die beobachteten Elemente entstanden allerdings nicht in diesen Sternen selbst, sondern in vorangegangenen Prozessen der Nukleosynthese (Elemententstehung), zum Beispiel in Supernovae. Durch solche gewaltigen Explosionen verteilen sich die neu synthetisierten Elemente weit im Universum.

Unsere Funde können wir nun nutzen, das Puzzle der noch sehr inhomogenen chemischen Verhältnisse im frühen Universum Stück für Stück zusammenzusetzen. HE 0107-5240 und HE 1327-2326 wurden darum gleich nach ihrer jeweiligen Entdeckung begehrte Testobjekte, mit deren Hilfe sich Theorien zur Stern- und Galaxienentwicklung überprüfen und Antworten auf kosmologische Fragen finden ließen.

Aus dem Fund vieler auffällig schwerer Elemente können Forscher Informationen über deren astrophysikalischen Ursprung gewinnen, zum Beispiel über die Temperatur oder Neutronendichte, bei der sie entstanden. Alle Elemente schwerer als Eisen, das eine Ordnungszahl von 26 besitzt, bilden sich nicht durch Kernfusion, sondern durch den (wiederholten) Einfang von Neutronen und durch anschließende Beta-Zerfälle. Bei solchen Neutroneneinfang-Elementen werden zwei Reaktionspfade unterschieden: der langsame *s(slow)*-Prozess und der schnelle *r(rapid)*-Prozess. Während die *s*-Prozess-Nukleosynthese in Umgebungen mit relativ geringen Neutronendichten wie zum Beispiel in Roten Riesen abläuft, tritt der *r*-Prozess bei extremen Neutronendichten etwa in bestimmten Supernovae auf. Je nach beobachteter Häufigkeit von *s*- oder *r*-Prozess-Elementen können Forscher also auf die bei ihrer Entstehung herrschenden physikalischen Rahmenbedingungen schließen.

Perfektes kosmisches Labor

In den mittlerweile bekannten »Sternreisen« finden sich rund 70 Elemente des Periodensystems, die auf diese Weise produziert wurden. Dazu gehören also nicht nur die »üblichen« leichteren Vertreter wie Kohlenstoff, Sauerstoff, Magnesium, Natrium, Titanium, Eisen und Nickel, sondern auch Neutroneneinfang-Elemente wie Strontium, Barium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Praseodym und Osmium. Einige der sehr seltenen Objekte, bei denen wir Anzeichen für r-Prozess-Nukleosynthese finden, sind gleichzeitig die einzigen metallarmen Sterne, in denen auch Thorium und Uran nachgewiesen wurden. Diese sehr schweren, radioaktiven Elemente entstehen, wenn bestimmte Atomkernsorten von Neutronen bombardiert werden.

Den ersten metallarmen r-Prozess-Stern fanden Forscher im Jahr 1995. Sie erkannten ihn am Häufigkeitsmuster seiner Neutroneneinfang-Elemente, das sich deutlich von dem der s-Prozess-Sterne unterscheidet (Zudem hatte der s-Prozess, der in alten Roten Riesen abläuft, zu diesem Zeitpunkt im Universum noch gar nicht stattgefunden). Wir nehmen an, dass für die entsprechenden Elemente in der Sternatmosphäre vorangegangene Supernovae in der Umgebung verantwortlich waren.

Als die relativen Häufigkeiten seiner schwersten Elemente von Barium bis Thorium (Ordnungszahlen 56 bis 90) bestimmt wurden, stellte sich heraus, dass sie dem aus theoretischen Berechnungen bekannten r-Prozess-Muster der Sonne entsprachen (natürlich wiederum bei geringeren absoluten Zahlen). Später stieß man auf weitere Sterne mit dieser Eigenschaft, so dass man schließlich eine wichtige Erkenntnis gewann: Zumindest in einem bestimmten Massenbereich können wir den r-Prozess als universell ansehen. Weil sich r-Prozess-Elemente im Labor nur eingeschränkt oder gar nicht synthetisieren lassen, nutzen die Forscher diese Sterne mittlerweile als perfektes kosmisches Labor, um nuklear-physikalische und astrophysikalische Theorien zur Elemententstehung zu testen.

Gelungene Altersbestimmung

Doch jenseits solcher grundlegenden Vorhaben wollen sie natürlich auch die nächstliegende aller Fragen beantworten: Wie alt sind die ältesten Sterne? Einige der schwersten Elemente, die im r-Prozess erzeugt

werden, sind die langlebigen radioaktiven Isotope ^{232}Th (mit einer Halbwertszeit von 14 Milliarden Jahren) und ^{238}U (4,5 Milliarden Jahre). So wie Archäologen ihre Funde mit der ^{14}C - oder Radio-kohlenstoffmethode datieren, bestimmen auch Astronomen das Alter von Sternengreisen. Wir ermitteln auf theoretischem Weg das Verhältnis, das zum Zeitpunkt der Sternentstehung zwischen einem radioaktiven Isotop und einem stabilen r-Prozess-Element wie zum Beispiel Europium besteht. Dieses vergleichen wir mit dem beobachteten (und im Lauf der Jahrmilliarden durch radioaktive Zerfälle veränderten) Häufigkeitsverhältnis. Idealerweise lassen sich sowohl Thorium als auch Uranhäufigkeiten messen, so dass die Werte zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Genau genommen bestimmen wir mit diesem Verfahren das Alter des Ereignisses, bei dem diese Elemente durch Nukleosynthese erzeugt wurden. Der relativ kurze Zeitraum, den der jeweilige Stern für seine Entstehung benötigte, geht meist in die Messunsicherheit ein.

Thorium besitzt recht starke Absorptionslinien im optischen Spektrum. Bei einigen wenigen metallarmen Sternen mit auffallend hohen Häufigkeiten von r-Prozess-Elementen lassen sich diese auch gut messen. Uran dagegen besitzt nur eine einzige und zudem extrem schwache Absorptionslinie. Bislang wurde es daher nur in drei metallarmen Sternen nachgewiesen, überdies sind die Messunsicherheiten recht groß.

Bestimmte Himmelskörper, insbesondere Rote Riesensterne, machen uns die Arbeit aber leichter – zumindest, wenn sie vier Bedingungen erfüllen. Sie müssen recht metallarm sein und außerdem kühl, das heißt ihre Oberflächentemperaturen sollten zwischen 4.500 und 5.500 Kelvin liegen. Und sie müssen extrem hohe r-Prozess-Elementhäufigkeiten besitzen. Allerdings dürfen solche Sterne nicht zu reich an Kohlenstoff sein, denn dann wird die schwache Uranlinie von einer direkt benachbarten molekularen Kohlenwasserstofflinie überdeckt. Eine geringe Kohlenstoffhäufigkeit ist zudem für die Bestimmung der Thoriumhäufigkeit von Vorteil.

Kandidaten für die Altersbestimmung sind angesichts all dieser Voraussetzungen selten. Tatsächlich kannten wir bis vor Kurzem nur einen einzigen Stern, bei dem sich sowohl die Uran- als auch die Thoriumhäufigkeit präzise messen ließen. Diesen Daten zufolge ist CS 31082-001, der seine Bahn im Halo unserer Milchstraße zieht, 14 Milliarden Jahre alt. Die Messung der Häufigkeitsverhältnisse eines weiteren Sterns

war leider mit so großen Problemen behaftet, dass sie keine brauchbare Altersbestimmung zuließ.

Fast ein Lehrbuchbeispiel ist hingegen ein Stern, den ich im Jahr 2005 entdeckte. Bei HE 1523-0901 maßen wir die bislang größten relativen Häufigkeiten von r-Prozess-Elementen. Wir fanden sowohl Thorium als auch Uran und ebenso die stabilen, also nicht zerfallenden r-Prozess-Elemente Europium, Osmium und Iridium. Das war eine große Chance: Indem wir alle diese Daten miteinander in Beziehung setzten, konnten wir nicht nur ein einziges Häufigkeitsverhältnis bestimmen, sondern gleich sieben auf einmal. Aus ihnen ergab sich ein mittleres Alter von rund 13 Milliarden Jahren. Dies wiederum stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der *Wilkinson Microwave Anisotropy Probe* (WMAP) überein. Dieser Satellit hatte vor einigen Jahren auf Basis der vom Urknall »hinterlassenen« kosmischen Hintergrundstrahlung das Alter des Universums auf 13,7 Milliarden Jahre bestimmt.

Mit Erfolgen wie diesem verhilft die stellare Archäologie auch der in den letzten Jahren zu Bedeutung gelangten *Near-Field*-Kosmologie zu immer größerer Bedeutung. Dieses Arbeitsgebiet widmet sich kosmologischen Fragen, indem es nahe gelegene Objekte wie die Milchstraße oder die Andromedagalaxie untersucht. Nun profitiert es davon, dass die ältesten Sterne eine von anderen Methoden unabhängige Festlegung einer unteren Grenze für das Alter des Universums erlauben.

Blick in die Frühzeit des Universums

Trotz aller Fortschritte rätseln Astrophysiker aber weiterhin über eine zentrale Frage. Numerische Simulationen zeigten in den vergangenen Jahren, dass die Sterne der ersten Generation im Universum sehr massereich gewesen sein müssen – rund 100-mal schwerer als die Sonne. Im Gegensatz dazu besitzen die alten Sterne, die wir heute beobachten, aber nicht einmal die Masse unseres Zentralgestirns. Es scheint also im frühen Universum ein Übergang von extrem massereichen und daher kurzlebigen Sternen der Population III zu sehr massearmen und langlebigen Sternen stattgefunden zu haben, wie sie für alle späteren Sternengenerationen charakteristisch sind.

Doch wie kam es zu diesem Übergang? Werfen wir einen Blick auf die Frühzeit des Universums. Die nur aus Wasserstoff (75 Prozent)

und Helium (25 Prozent) bestehenden Sterne der ersten Generation, der Population III, produzierten in ihren fortgeschrittenen Evolutionsphasen durch Kernfusion auch Kohlenstoff und Sauerstoff. Explodierten sie am Ende ihres kurzen Lebens, wurden diese Elemente frei. Sie mischten sich in das primordiale Medium und senkten dessen Temperatur durch die so genannte Feinstrukturkühlung. Bei diesem Vorgang heben sich die Atome durch gegenseitige Kollisionen auf höhere Energieniveaus (von einer Feinstruktur spricht man, weil diese Energieniveaus nahe beieinanderliegen). Kehren die Atome in ihren Grundzustand zurück, geben sie die freiwerdende Energie in Form eines Lichtteilchens ab, das die Raumregion verlässt. Auf diese Weise verliert das Gas immer mehr Energie und kühlt entsprechend ab, woraufhin sich in der Gaswolke Regionen besonders hoher Dichte bilden. Diskutiert wird allerdings auch eine zweite Möglichkeit der Kühlung, nämlich durch Staub, der von ersten Supernovae in das interstellare Medium geschleudert wurde.

So kam es schließlich zur Entstehung von Sternen der Population II, die weit weniger als die charakteristischen 100 Sonnenmassen der allerersten Generation besaßen. Diejenigen unter ihnen, die mehr Masse als die Sonne aufwiesen, existieren auf Grund ihrer Lebensdauer von weniger als zehn Milliarden Jahren heute allerdings nicht mehr. Die anderen jedoch mit weniger als einer Sonnenmasse können wir heute noch beobachten – sie sind es also, denen die Bemühungen der stellaren Archäologen gelten.

Um die Gültigkeit dieses Szenarios zu bestätigen, suchen Astronomen Belege für ihre Theorie der Feinstrukturkühlung – und finden sie auch. Laut dieser Theorie kann sich ein leichter Stern nur dann bilden, wenn die Gaswolke eine kritische Metallizität aufweist. Weil Kohlenstoff und Sauerstoff den Kühlungsprozess am stärksten vorantreiben, sind insbesondere deren Häufigkeiten von Interesse. Und tatsächlich: Die Feinstrukturkühlungstheorie scheint sich zu bestätigen, denn bislang wurde kein metallarmer Stern gefunden, dessen Kohlenstoff- und Sauerstoffhäufigkeit wesentlich unterhalb der kritischen Werte liegt.

Auch eine weitere Vorhersage dieser Theorie ist belegbar. Ihr zufolge kommen in den Atmosphären der ältesten Sterne, verglichen mit Objekten höherer Metallizität, Kohlenstoff und Sauerstoff mit viel größerer relativer Häufigkeit als Eisen vor. Die beiden ältesten Exemplare mit ihren extrem hohen Kohlenstoff-zu-Eisen-Verhältnissen bestätigen diese Prognose. Und schließlich scheinen metallärmere Sterne mehr

Kohlenstoff als metallreichere Exemplare aufzuweisen, was zumindest qualitativ ebenfalls mit der Vorhersage des Modells übereinstimmt.

Je besser sich die Theorie der Feinstrukturkühlung nachweisen lässt – am besten anhand der kritischen Metallizitäten möglichst vieler metallarmer Sterne –, auf desto stabilerer Basis steht das zentrale Szenario: Dass der Übergang von den massereichen Ursternen zu den massearmen Sternen aller weiteren Generationen tatsächlich durch die ersten Kohlenstoff- und Sauerstoff-»Verschmutzungen« eingeleitet wurde, mit denen Population-III-Sterne das interstellare Medium ein für alle Mal veränderten.

Diese Erkenntnisse rücken einen weiteren wichtigen Aspekt in den Fokus. Dem Kohlenstoff, darauf deuten nicht nur diese Untersuchungen hin, kommt bei der Sternentstehung offensichtlich eine wichtige Rolle zu. Schon vor einigen Jahren stellten Astrophysiker nämlich fest, dass ein recht großer Anteil der metallarmen Sterne über sehr viel mehr Kohlenstoff als Eisen verfügt. Die drei Sterne mit den niedrigsten Eisenhäufigkeiten besitzen sogar extrem viel Kohlenstoff, bis zu 5.000-mal mehr als Eisen.

Kohlenstoff spielt eine wichtige Rolle – doch warum?

Viele solcher kohlenstoffreichen, metallarmen Sterne sind zudem mit Neutroneneinfang-Elementen wie Strontium und Barium angereichert. Ihr auffälligstes Merkmal: Sie gehören zu Systemen zweier einander eng umkreisender Sterne. Dies ergaben Messungen der Radialgeschwindigkeiten, also der Sterngeschwindigkeiten in Richtung der Sichtlinie des Beobachters. Produziert wurden die Neutroneneinfang-Elemente in diesen Fällen aber nicht vom beobachteten Stern selbst, sondern von dessen Doppelstern-Kollegen, der sie im Verlauf des langsamen s-Prozesses erzeugte. Der zweite Stern in solchen Systemen ist meist ein aufgeblähter Roter Riese. Die s-Prozess-Elemente werden in seinem Inneren synthetisiert, um dann nach außen in die Atmosphäre gespült zu werden. In einem kosmischen Balanceakt gibt der Rote Riese danach einen Teil seines äußeren Atmosphärenmaterials an seinen Begleitstern ab. Und nur diesen zweiten Stern können wir heute tatsächlich beobachten, denn in der Zwischenzeit entwickelte sich der einstige Rote Riese längst zu einem Weißen Zwerg und überstrahlt seinen Begleiter nicht mehr.

Wir haben mittlerweile ein gutes Verständnis dieses Vorgangs entwickelt. Theoretische Modelle des Massentransfers von einem Stern zum anderen sagen für metallarme Sterne extreme Bleihäufigkeiten vorher, denn dieses Element ist ein Endprodukt der Neutroneneinfang-Synthese. Und tatsächlich: Einige solcher s-Prozess-Sterne weisen riesige Mengen von Blei auf. Auch die vorgefundenen s-Prozess-Häufigkeitsmuster können wir heute theoretisch reproduzieren. Es ist allerdings nicht ganz klar, ob dieser Prozess im Gegensatz zum r-Prozess auch schon im ganz frühen Universum stattfand. Der s-Prozess in den roten Riesensternen setzt bestimmte Atomkernsorten voraus, zum Beispiel Elemente der Eisengruppe. Diese existierten allerdings nicht von Anfang an, sondern wurden erst im Verlauf einiger Sternengenerationen erzeugt. Folglich haben metallarme s-Prozess-Sterne meist höhere Eisenhäufigkeiten als Sterne, bei denen r-Prozess-Elemente vorherrschen (Wie immer gibt es auch Ausnahmen: Einige kohlenstoffreiche, metallarme Sterne zeigen keinerlei Spuren von Elementen, die schwerer sind als Eisen. Auch wenn derzeit spezielle Arten von Supernovae als Erklärung diskutiert werden, ist der Ursprung dieser Häufigkeitsmuster nach wie vor unklar).

In all diesen Fällen aber ist auffälligerweise sehr viel Kohlenstoff anzutreffen, ebenso wie in weiteren. Einige r-Prozess-Sterne sind ebenfalls kohlenstoffreich, und bei den drei Sternen mit den niedrigsten Eisenwerten weicht die Kohlenstoffhäufigkeit sogar am stärksten von den typischen Mustern ab. Dieser auffallende Kohlenstoffreichtum, besonders unter den metallärmsten Sternen, deutet auf eine besondere Rolle des Kohlenstoffs im frühen Universum hin. Über seine genaue Aufgabe kann man derzeit allerdings nur spekulieren. Zwar wird auf diesem Arbeitsgebiet sehr intensiv geforscht – ganze Konferenzen widmen sich allein dieser Frage – doch sicher ist lediglich, dass das Element einen wichtigen Beitrag zur Entstehung der ersten Sterne und Galaxien liefert.

Chemische Fingerabdrücke der frühesten Explosionen

Schon einige Schritte weiter sind die Astrophysiker bei der Untersuchung des chemischen Fingerabdrucks der ersten kosmischen Supernovae. Die beiden Sternegreife HE 0107-5240 und HE 1327-2326 weisen ungewöhnliche Häufigkeitsmuster auf: Die Häufigkeiten von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, jeweils im Vergleich zu Eisen

und zum Referenzstern Sonne, weichen von typischen Mustern extrem nach oben ab, insbesondere bei HE 1327-2326. Außerdem wurden auch große Mengen anderer Elemente wie Natrium, Magnesium, Kalzium und Titan gemessen. HE 1327-2326 enthält ganz überraschenderweise und in riesigen Mengen sogar das Neutroneneinfang-Element Strontium.

Um die Herkunft dieser außergewöhnlichen Muster zu erklären, entwickelten Forscher so genannte *Pre-Enrichment*-Szenarien. Sie gehen davon aus, dass die heute beobachtbaren alten Sterne aus interstellarem Gas geformt wurden, das durch Nukleosyntheseprodukte nur einer oder zumindest sehr weniger Population-III-Supernovae angereichert wurde. Als einzige Zeitzeugen liefern die metallärmsten Sterne der Milchstraße also den »chemischen Fingerabdruck« dieser ersten Explosionen im Universum nach dem Urknall. Mit seiner Hilfe lassen sich nun Modelle für Population-III-Sterne unterschiedlicher Massen, Explosionsenergien und mit unterschiedlichem Rotationsverhalten entwickeln.

Trotz allem, was schon geleistet wurde: Die Suche nach den metallärmsten Sternen, die uns Aufschluss über die chemischen Bedingungen der frühesten Phasen des Universums geben, hat gerade erst begonnen. Noch immer tauchen weitere metallarme Halo-Sterne in den Daten der großen Durchmusterungen des letzten Jahrzehnts auf. Aktuelle Durchmusterungen liefern täglich riesige und viel versprechende Datenmengen, bald kommt auch der große *Skymapper Survey* an der *Australian National University* hinzu. Vor allem aber die Entdeckung zweier Sterne mit Metallizitäten unter minus 5 und unsere wachsenden Erfahrungen damit, das Alter von Sternen mit vielen verschiedenen Chronometern zu messen, haben eine neue Ära eingeleitet. Indem wir mit Hilfe von Beobachtungsdaten in möglichst frühe Stadien der Sternentstehung vordringen, verstehen wir allmählich, wann und wie die Sternentwicklung nach dem Urknall tatsächlich vor sich ging, und können mittlerweile sogar wichtige kosmologische Fragen beantworten – dank der »Sternreise« in unserer eigenen Galaxie.

Literatur

Frebel A. (2010) Aus der Kinderzeit unserer Galaxis. Was metallarme Sterne über das Milchstraßensystem verraten. *Sterne und Weltraum* 7/2010, S. 30.

- Frebel A., Kirby E., Simon J. (2010) Linking dwarf galaxies to halo building blocks with the most metal-poor star in Sculptor. *Nature* 464, S. 72.
- Frebel A., Johnson J.L., Bromm V. (2009) The minimum stellar metallicity observable in the Milky Way. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 392, L50.
- Frebel A., Collet R., Eriksson K., Christlieb N., Aoki W. (2008) HE 1327–2326: An unevolved star with $[\text{Fe}/\text{H}] < -5.0$. II. New 3D-1D corrected abundances from a VLT/UVES spectrum. *Astrophysical Journal* 684, S. 588.
- Frebel A., Norris J.E., Aoki W., Honda S., Bessell M.S., Takada-Hidai M., Beers T.C., Christlieb N. (2007) Chemical Abundance Analysis of the Extremely Metal-Poor Star HE 1300+0157. *Astrophysical Journal* 658, S. 534.
- Weiß A. (2008) *Sterne: Was ihr Licht über die Materie im Kosmos verrät*. Heidelberg (Spektrum Akademischer Verlag).

Diethard K. Böhme und Helmut Schwarz

Gasphasenkatalyse mit atomaren und Cluster-Metall-Ionen: ultimative »Single-Site«-Katalysatoren¹

Für Gerhard Ertl

Gasphasenexperimente mithilfe moderner massenspektrometrischer Methoden geben detaillierte Einblicke in vielerlei Elementarprozesse. Reaktionen, denen vollständige Katalysezyklen unter thermischen Bedingungen zugrunde liegen, bilden den Schwerpunkt dieses Aufsatzes. Die hier aufgeführten Beispiele decken Aspekte der Katalyse ab, die zu so unterschiedlichen Gebieten wie der Atmosphärenchemie und der Oberflächenchemie gehören. Wir werden beschreiben, wie atomare und Cluster-Metall-Ionen den Transfer von Sauerstoffatomen, die Aktivierung von Bindungen und die Kupplung von Fragmenten ermöglichen. Zum Teil zeigt die idealisierte Gasphasenkatalyse mit Ionen ungeahnte Analogien zu verwandten chemischen Prozessen in Lösung oder in Feststoffen, und wir lernen die intrinsischen Vorgänge an Katalysatoren auf rein molekularer Ebene besser zu verstehen.

»die Chemie der Gase ist seit einigen Jahren in eine neue Epoche, in das Zeichen der Katalyse getreten. Mit Hilfe von Katalysatoren gelangen die wundersamsten Umwandlungen durch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxid bei Temperaturen, die viele hundert Grad niedriger sind als diejenigen, bei denen man früher diese Gase reagieren sah. Dieses Kapitel der Katalyse ist schier unbegrenzt.«

Emil Fischer, 1912^[1]

1. Einführung

Die Katalyse trägt wesentlich zur Wertschöpfung vieler industriell produzierter Güter bei;^[2] daher gibt es einen großen Bedarf an einem besseren Verständnis und einer Optimierung der Elementarschritte ka-

- 1 Diethard K. Böhme und Helmut Schwarz: Gasphasenkatalyse mit atomaren und Cluster-Metall-Ionen: ultimative »Single-Site«-Katalysatoren. Angewandte Chemie 2005, 117, S.2388-2406. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission. Übersetzung aus dem Englischen: Dr. Martin Diefenbach, Pohang.

talytischer Reaktionen, seien diese homogen (inklusive enzymatischer Prozesse) oder heterogen. Die Katalysatoroptimierung wurde als eine der drei großen Herausforderungen der chemischen Forschung bezeichnet^[3] – dennoch existiert selbst für die vermeintlich einfache Aufgabe der selektiven Alkanaktivierung und -funktionalisierung bislang kein maßgeschneiderter Katalysator, und die mit derartigen Transformationen verbundenen mechanistischen Probleme sind noch immer nicht gelöst.^[4] Dieser unbefriedigende Zustand überrascht allerdings nicht, bedenkt man die Komplexität unter realen Bedingungen, die zur Folge hat, dass Solvenseffekte, Gegenionen, Aggregatbildung oder Oberflächendefekte die intrinsischen Eigenschaften von Reaktionszentren oder reaktiven Zwischenstufen verschleiern – zur rationalen Katalysatoroptimierung ist jedoch das Verständnis solcher intrinsischer Eigenschaften unerlässlich.

Gasphasenexperimente an »isolierten« Substraten sind eine ideale Methode zur detaillierten Untersuchung der energetischen und kinetischen Parameter von Bindungsbildung und Bindungsbruch auf rein molekularer Ebene. In den letzten zehn Jahren wurden mit modernen massenspektrometrischen Methoden Einblicke in die Elementarschritte verschiedener katalytischer Reaktionen erlangt, die eine in kondensierter Phase bislang nicht erreichte Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen ermöglichen.^[5] Da die Ionen, die in der Gasphase generiert und analysiert werden, nicht von Gegenionen oder einer Solvathülle umgeben sind, ist für solche koordinativ ungesättigten (»nackten«) Spezies auch eine wesentlich höhere Reaktivität zu erwarten als für Analoga in der kondensierten Phase.^[6] Folglich können Gasphasenstudien grundsätzlich niemals ein exaktes Abbild des Mechanismus, der Energetik oder der Kinetik bei der realen Katalyse liefern. Trotzdem sind derartige Experimente – ergänzt durch theoretische Studien – weder pure Spielerei noch ohne Aussagekraft: Sie liefern grundlegende Vorstellungen und bieten ein effizientes Mittel, um einen direkten Einblick in Reaktivitätsmuster, Ligandeneffekte, die Bedeutung der elektronischen Struktur und in die Natur der Schlüsselintermediate zu erhalten. Da solche Gasphasenstudien unter wohldefinierten Bedingungen durchgeführt werden können, spielen sie eine wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer Modelle zum besseren Verständnis von Elementarschritten, deren Kenntnis zum rationalen Katalysatordesign zwingend notwendig ist.^[5,7]

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf ausgewählte Aspekte

echter katalytischer Reaktionen, die durch atomare Metall-Ionen, Metalloxid-Kationen oder Cluster-Ionen in der Gasphase vermittelt werden und die unter *strikt thermischen Bedingungen* ablaufen. Dabei wird auf »vollständige, thermische Katalysezyklen« Wert gelegt, sprich Reaktionszyklen beginnend bei einem freien oder teilweise koordinierten, massenselektierten Metall-Ion (das atomar oder als Cluster vorliegen kann), das ein neutrales Reaktantmolekül adsorbiert, mit einem weiteren Neutralteilchen reagiert, und schließlich nach Desorption der Reaktionsprodukte als intaktes Metall-Ion zurückerhalten wird und einen erneuten Katalysezyklus eingehen kann – wobei jeder einzelne Schritt unter thermischen Bedingungen abläuft. Der Vollständigkeit halber sowie um einen Bezug zu sowohl homogener als auch heterogener Katalyse herzustellen werden aber auch einige Systeme vorgestellt, die zumindest einen Katalyseschritt enthalten, z.B. die Produktabsplaltung, für den die Zufuhr externer Energie notwendig ist; dies wird in Gasphasenexperimenten üblicherweise durch Stoßaktivierung erreicht.^[8] Wir werden im Folgenden auf die Chemie von drei Themengebieten eingehen: 1) Katalyse des Sauerstoffatomtransfers, 2) Aktivierung von Molekülen mit dem Schwerpunkt auf Bindungsbildungen und 3) Gasphasenprozesse, die Aspekte der Oberflächenkatalyse widerspiegeln. Von einer Beschreibung der verschiedenen experimentellen Details wollen wir in diesem Aufsatz absehen und den Leser bei Bedarf auf die Originalliteratur und die entsprechenden Übersichtsartikel verweisen.^[5,6,8]

2. Katalyse des Sauerstoffatomtransfers

Viele der bislang beschriebenen Katalysezyklen enthalten den einfachen Transfer eines Sauerstoffatoms von einem O-Atomdonor O-X auf einen O-Atomakzeptor Y durch ein Ion $Z^{+/-}$ gemäß den Gleichungen (1) und (2), was in der Neutralteilchenreaktion (3) resultiert. X und Y können hierbei sowohl anorganische als auch organische Spezies sein. Die von dem Katalysator-Ion $Z^{+/-}$ zu erfüllende thermodynamische Bedingung kann in Form eines »thermodynamischen Reaktionsfensters«^[9] beschrieben werden, das durch die O-Atom-Affinitäten (OA) der drei in den Reaktionen (1) und (2) involvierten Spezies definiert ist, nämlich $OA(X) < OA(Z^{+/-}) < OA(Y)$. Diese notwendige Bedingung folgt aus der Tatsache, dass Gasphasenreaktionen unter *thermischen*

Bedingungen nur dann mit messbaren Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen, wenn sie exotherm oder thermoneutral sind und über die Thermochemie hinaus keine zusätzlichen Reaktionsbarrieren oder Spinbarrieren vorhanden sind.^[10]



Das unseres Wissens nach erste Beispiel für einen katalysierten Transport von Sauerstoffatomen in der Gasphase, wenn auch zur damaligen Zeit nicht als solcher erkannt, ist die Magnesium-vermittelte Ozonspaltung durch atomaren Sauerstoff. Der Prozess wurde 1968 im Rahmen von Studien über grundlegende Aspekte in der Chemie der E-Schicht der Ionosphäre entdeckt.^[11] Beide Ion-Molekül-Reaktionen wurden mit der Flowing-Afterglow-Methode gemessen und sind mit $k_4 = 2,3 \times 10^{-10}$ und $k_5 = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur relativ schnell. Insgesamt wirkt das atomare Mg^+ -Kation als Katalysator für die Reduktion von Ozon mit atomarem Sauerstoff in Gleichung (6), die unkatalysiert mit $k_6 = 9,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur wesentlich langsamer abläuft.^[12] Die Ursache für diesen katalytischen Effekt ist einfach: Ion-Molekül-Reaktionen wie (4) und (5) verlaufen häufig deutlich schneller als Neutralteilchenreaktionen wie (6), weil die elektrostatische Anziehung zwischen Ion und Molekül eine Absenkung der Aktivierungsenergien und somit eine Anhebung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.^[13]



Von Interesse im Hinblick auf die Atmosphärenchemie war zu der Zeit, dass durch Reaktion (5), die in der E-Schicht der Ionosphäre mit der Elektron-Ion-Rekombination konkurriert, die Konzentrationen von Mg^+ und MgO^+ dauerhaft hoch bleiben.^[11] Eine Reaktionsvariante mit der ineffizienten, direkten Rekombination von Sauerstoffatomen nach Gleichung (10) wurde für die Na^+ - und Fe^+ -Chemie in einer Höhe zwischen 75 und 110 km vorgeschlagen.^[14] Die langsame, direkte Anlagerung von Sauerstoffatomen an Metall-Ionen M^+ wird umgangen, indem zunächst in einem günstigeren termolekularen Prozess ein größerer Ligand L koordiniert wird [Gl. (7); $\text{L} = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$]; anschließend wird L gemäß Gleichung (8) in einem effizienten bimole-

kularen Schritt gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht. Schließlich wird in Reaktion (9) das Metall-Kation M^+ reduktiv regeneriert. So wird durch kinetisch günstige Ion-Molekül-Zwischenschritte die ineffiziente Sauerstoff-Sauerstoff-Rekombinierung nach Gleichung (10) vermieden. Dieses ansprechende Reaktionsmodell entbehrt jedoch bislang einer experimentellen Bestätigung durch die Bestimmung der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.



2.1 Reduktion von Stickoxiden

Die katalytische Umwandlung von giftigen Gasen, z. B. die von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen in Stickstoff und Kohlendioxid, ist von großer ökologischer und wirtschaftlicher Bedeutung.^[15] CO wurde als eines der ersten Gase zur Eliminierung von NO in Autoabgasen untersucht. Diese und andere Reaktionen von CO mit NO_n ($n = 1$ oder 2) oder N_2O sind zwar relativ exotherm, laufen aber in der Gasphase weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit ab. Es werden also Katalysatoren zur Beseitigung dieser unerwünschten Schadstoffe benötigt, und es wurden diverse Metalloxide, Mischmetalloxide, Katalysatoren mit trägerfixierten Metallen, Metall-Zeolithe und Legierungen auf ihre Wirkung als heterogene Katalysatorsysteme untersucht.

Kappes und Staley haben 1981 in einem wegweisenden Experiment erstmals ein Beispiel dieses Reaktionstyps in einer homogen katalysierten Gasphasenreaktion erhalten: In diesem Experiment wird durch ein atomares Übergangsmetall-Kation die exotherme Reduktion von N_2O durch CO vermittelt ($\Delta_r H = -87,3 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[16] In einem Ionen-cyclotronresonanz(ICR)-Massenspektrometer wurden die Reaktionen (11) und (12) beobachtet, in denen das Fe^+ -Kation ein Sauerstoffatom von N_2O auf CO überträgt, woraus sich die Gesamtreaktion (13) ergibt. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_{11} = 7 \times 10^{-11}$ und $k_{12} = 9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Oxide der fünf anderen untersuchten Übergangsmetall-Kationen, Ti^+ , Zr^+ , V^+ , Nb^+ und Cr^+ , generiert aus den freien Metall-Ionen mit N_2O analog zu Gleichung (11), ergaben keinen messbaren Umsatz bei der Oxidation von CO; erklärt wurde dies mit ihren ungünstigen thermochemischen Eigenschaften, nämlich

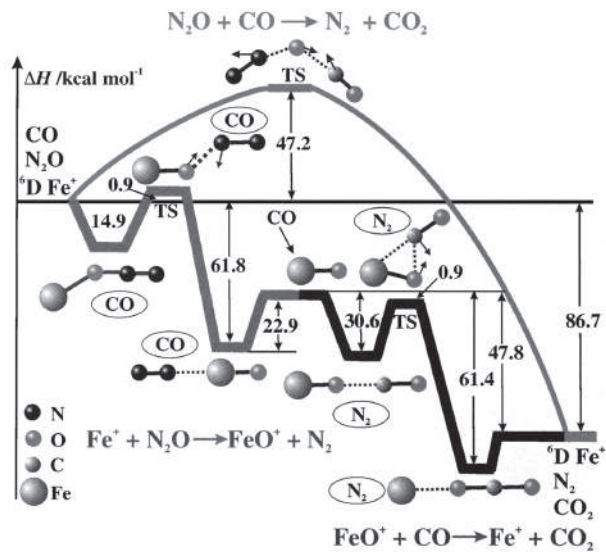


Abbildung 1: Potentialkurve für die Reduktion von N_2O durch CO in Abwesenheit und in Gegenwart von atomarem $\text{Fe}^+(\text{}^6\text{D})$, berechnet auf DFT-Niveau mit dem B3LYP-Hybridfunktional und einem 6-311 + G(d)-triple- ζ -Basissatz, inklusive diffuser und Polarisationsfunktionen (aus Lit. [9]). (Farbabbildung 11, S. 166)

$D(\text{M}^+-\text{O}) > \text{OA}(\text{CO})$. Durch Selected-Ion-Flow-Tube(SIFT)-Experimente konnten später die Werte zu $k_{11} = 3,1 \times 10^{-11}$ und $k_{12} = 2,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verfeinert werden. Diese Untersuchung zeigte auch, dass N_2O im durch die Gleichungen (11) bis (13) definierten Zyklus nicht als Katalysatorgift wirkt, da auch $\text{FeO}(\text{N}_2\text{O})_n^+$ ($n = 0$ bis 3) bis zumindest $n = 3$ katalytisch aktiv bleibt.^[17]



Abbildung 1 zeigt die kürzlich berechnete Potentialkurve für die von Metall-Kationen katalysierte Reduktion von N_2O durch CO gemäß den Gleichungen (11) bis (13) für $\text{Fe}^+(\text{}^6\text{D})$.^[9] Der unkatalysierte Prozess verläuft danach über eine Barriere von $47,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, weshalb auch bei erhöhten Temperaturen eine Umsetzung trotz starker Exothermizität gehindert ist. Im ersten Schritt der deutlich schnelleren Katalysesequenz wird die Barriere dagegen um mehr als das 50fache auf lediglich $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ reduziert. Beide ionischen Teilschritte sind in

diesem Reaktionspfad durch Doppelminima gekennzeichnet, die für Ion-Molekül-Reaktionen typisch sind.^[13] Die hierbei gefundenen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten^[16,17] sind zum großen Teil auf das Energieprofil der Übergangszustände für Fe-O-Bindungs-bildung und -bruch zurückzuführen.^[18]

Auch Pt^+ vermittelt die Reaktion von N_2O und CO effizient, mit $k = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reduktion von N_2O und $7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Oxidation von CO.^[19] Kürzlich^[20] konnten mittels Tandem-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Selected-Ion-Flow-Tube (ICP/SIFT)^[21] Os^+ und Ir^+ zur Liste der katalytisch aktiven Spezies für die N_2O -Reduktion durch CO hinzugefügt werden; dabei wurde auch ein Einblick in einen weitaus allgemeineren Fall erlangt,^[9] der weiter unten diskutiert wird (siehe Schema 1). Die thermische Bildung zweiatomiger Metalloxide mit dem Oxidationsmittel N_2O wurde für 59 atomare Kationen untersucht, darunter die Kationen der vierten Periode von K^+ bis Se^+ , der fünften Periode von Rb^+ bis Te^+ (außer Tc^+), der sechsten Periode von Cs^+ bis Bi^+ sowie der Lanthanoide (ohne Pm^+).^[22] O- und N-Atomtransfers zählen hierbei zu den Primärreaktionen, aber auch einfache N_2O -Anlagerung wurde beobachtet. Interessanterweise variiert die Reaktionseffizienz für die Reaktionen atomarer Kationen mit N_2O periodisch. Diese Veränderungen wurden analysiert im Hinblick auf die Exothermizität der Reaktion, das Vorhandensein einer Aktivierungsbarriere, die Spinnerhaltung und, im Fall der Lanthanoid-Kationen, die Aufwendung von Promotionsenergie für ein chemisch inertes 4f-Elektron zur Bildung einer Doppelbindung zum Sauerstoffatom (Abb. 2). Von den untersuchten atomaren Kationen liegen demnach 26 im »thermodynamischen Reaktionsfenster« für die Sauerstoffatomtransfer-Katalyse, das durch die Sauerstoffaffinitäten von N_2 und CO ($OA(\text{N}_2) = 40$ und $OA(\text{CO}) = 127 \text{ kcal mol}^{-1}$) begrenzt wird. Katalytisch aktiv waren aber nur 10 der 26 atomaren Kationen, nämlich Ca^+ , Fe^+ , Ge^+ , Sr^+ , Ba^+ , Os^+ , Ir^+ , Pt^+ , Eu^+ und Y^+ . Die übrigen 16 Kationen, die die thermodynamischen Kriterien für eine Sauerstoffatomtransfer-Katalyse erfüllen (Cr^+ , Mn^+ , Co^+ , Ni^+ , Cu^+ , Se^+ , Mo^+ , Ru^+ , Rh^+ , Sn^+ , Te^+ , Re^+ , Pb^+ , Bi^+ , Tm^+ und Lu^+), waren entweder bei der Bildung von MO^+ oder bei der Reduktion durch CO zu langsam. Wie gezeigt wurde,^[24] kann das Ausbleiben eines exothermen Sauerstoffatomtransfers häufig auf kinetische Barrieren in vermiedenen Kreuzungen zurückgeführt werden, deren Ursache durch Wechsel in der Spinmultiplizität von adiabatischen Prozessen bedingt ist.^[25]

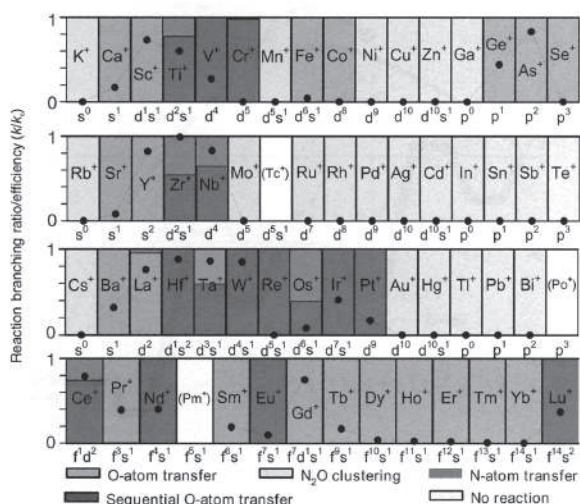
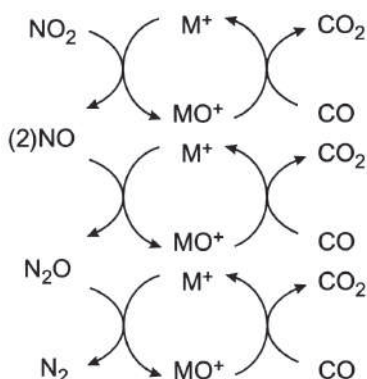


Abbildung 2: Periodische Änderung der Reaktionseffizienz k/k_c (volle Kreise) für die Reaktion atomarer Kationen mit N_2O . k repräsentiert die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit und k_c die berechnete Stoßfrequenz.^[23] Außerdem dargestellt sind die beobachteten Reaktionswege sowie die elektronischen Grundzustandskonfigurationen der atomaren Kationen (aus Lit. [22a]). (Farbabbildung 12, S. 166)

Die Studien über atomare Metall-Kationen bei der Sauerstoffatom-transfer-Katalyse wurden mittlerweile auch auf die Oxidation von CO durch zwei weitere Stickoxide, NO und NO_2 , ausgedehnt [siehe Gl. (14) und (15)].^[20] Zusammen mit der Reduktion der zweiatomigen MO^+ -Zwischenstufen durch CO ist dies ein seltenes Beispiel für die durch Metall-Kationen katalysierte Reduktion von NO_2 , NO und N_2O bei gleichzeitiger N-N-Kupplung mit termolekularer reduktiver Dimerisierung von NO nach Gleichung (15); es resultiert die Reduktion von NO_2 zu N_2 in Gleichung (16), dargestellt in Schema 1 für die experimentell nachgewiesenen Fälle $M^+ = Fe^+$, Os^+ und Ir^+ .^[20] Da die meisten Reaktionen glatt und ohne Verzweigung verlaufen, haben die vorgeschlagenen spezifischen Katalysezyklen prinzipiell eine unendlich große Umsatzzahl und entsprechen somit einem »perfekten« Gesamtkatalysezyklus. Dieser Aspekt wird später noch genauer diskutiert.





Schema 1: Reduktion mit CO und Kupplung von Stickoxiden, katalysiert von atomaren Metall-Kationen M⁺ (M = Fe, Os, Ir; aus Lit. [20]).

Atomare Metall-Kationen wurden auch als Katalysatoren zur Reduktion von N₂O durch molekularen Wasserstoff eingesetzt; dieser exotherme Prozess ($\Delta_r H = -77 \text{ kcal mol}^{-1}$) findet ohne Katalysator bei Raumtemperatur nicht statt. Das thermodynamische Reaktionsfenster ist in diesem Fall mit $40 < OA(M^+) < 117 \text{ kcal mol}^{-1}$ immer noch recht groß und umfasst 25 atomare Kationen.^[9] Das sowohl mit experimentellen als auch quantenchemischen Methoden vermutlich am intensivsten untersuchte System ist die Oxidation von H₂ durch das zweiatomige FeO⁺ nach Gleichung (17).^[16,26]



Zusammen mit der Bildung von FeO⁺ aus freiem Fe⁺ und N₂O, Gleichung (11), ist diese Reaktion schon an sich bemerkenswert, und von den vielen besonderen Eigenschaften sollen hier nur die folgenden erwähnt werden:

1) Da das Fe⁺-Kation im Grundzustand inert gegen H₂ und H₂O ist und N₂O weder mit FeO⁺ noch mit H₂ oder H₂O reagiert, ist der Katalyzyklus nur durch die beiden Reaktionen (11) und (17) definiert und verläuft deshalb mit unendlicher Umsatzzahl; in der Praxis wird dieser Wert jedoch durch Hintergrundreaktionen mit Kohlenwasserstoffen auf etwa 100 begrenzt.^[5a]

2) Der Prozess in Gleichung (17) ist stark exotherm ($\Delta_r H = -37 \text{ kcal mol}^{-1}$), selbst wenn angeregtes Fe⁺(⁴F) involviert ist, und er ist symmetrie- und spinerlaubt. Dennoch liegt die Reaktionseffizienz bei $k/k_c < 1 \%$,^[26c] was beinahe 100mal langsamer ist als die Reduktion von FeO⁺ mit CO nach Gleichung (12).

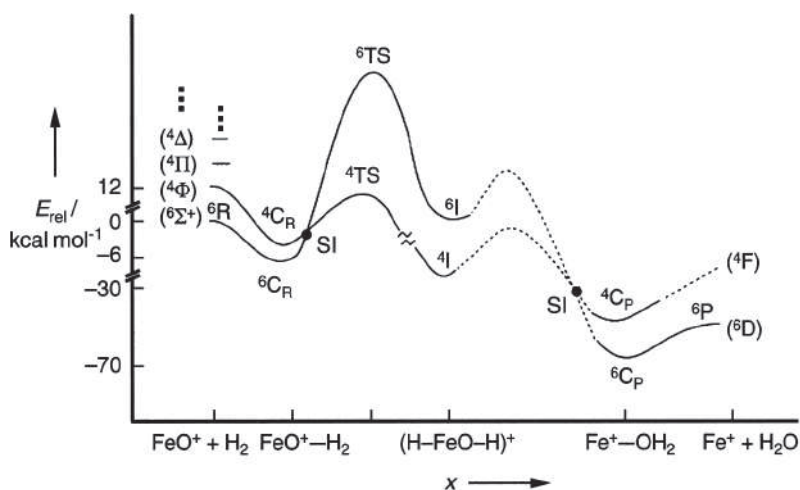


Abbildung 3: Schematisches Potentialprofil für Reaktion (17). Die gestrichelten Linien stellen Bereiche dar, die quantenchemisch nicht untersucht sind. Einige Energien sind Lit. [26c], [29] entnommen. C_R = Reaktantenkomplex, SI = Spininversion, I = Insertionszwischenstufe und C_P = Produktkomplex (aus Lit. [26f]).

3) Die Reaktionseffizienz der Oxidation von molekularem Wasserstoff mit FeO^+ weist für H_2 , HD und D_2 lediglich sehr kleine intra- und intermolekulare kinetische Isotopeneffekte auf.^[16,26a]

4) Besonders verblüffend ist die Tatsache, dass der Wirkungsquerschnitt von Reaktion (17) im Bereich des Schwellenwertes bei steigender kinetischer Energie des FeO^+ -Projektils zunächst leicht *abnimmt*.^[26a,e]

Die geringe Effizienz ($< 1\%$) könnte zwar mit einer klassischen Arrhenius-Aktivierungsbarriere interpretiert werden,^[17] allerdings scheint diese Annahme in Anbetracht der Guided-Ion-Beam-Resultate^[26a,e] nicht gerechtfertigt, denn diese zeigen, dass der Reaktionsquerschnitt unterhalb 0,2 eV in der Massenschwerpunktskala bei steigender Stoßenergie monoton abfällt. Die verschwindend geringe Reaktivität von FeO^+ gegen molekularen Wasserstoff kann jedoch mit der durch Spinwechsel bedingten Ineffizienz zusammenhängen, was im Einklang mit ausführlichen quantenchemischen Berechnungen von Shaik, Schwarz und Mitarbeitern ist.^[26c,d,f,g]

Für das in Abbildung 3 gezeigte, wahrscheinlichste Szenario sind folgende Aspekte wichtig: Zwei Kreuzungen mit Spininversion (SI) zwischen Sextett- und Quartettzuständen befinden sich in der Nähe des FeO^+/H_2 -Begegnungskomplexes und in der Nähe des $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}$ -

Komplexes am Austrittsweg. Rechnungen zu Spin-Bahn-Effekten (spin-orbit coupling, SOC) weisen auf eine kontinuierliche SOC-Abnahme hin, wobei die Spin-Bahn-Kopplung zwar in der Nähe der Reaktanten signifikant ist, zum Produktbereich hin jedoch vernachlässigbar klein wird. Weiterhin zeigen die Resultate, dass einerseits die Quartett-Spinfläche ein energetisch günstiger Pfad ist, aber andererseits die SI-Kreuzungen die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion signifikant herabsetzen. Dieser Vorschlag eines Zusammenspiels von Spininversion und thermochemischer Reaktionsbarriere in der FeO^+ -vermittelten Oxidation von H_2 wird bestätigt durch die Übereinstimmung der (mit HD und D_2) experimentell bestimmten kinetischen Isotopeneffekte aus Reaktion (17) mit den berechneten Daten.^[26e] Reaktion (17) sollte ohne Spininversion unter thermischen Bedingungen allerdings gar nicht stattfinden, läuft aber dennoch ab (wenn auch relativ ineffizient) – dementsprechend ist dies ein überzeugendes Beispiel für eine »spinbeschleunigte« Transformation^[27] sowie ein Prototyp für das Konzept einer Zweizustandsreaktivität bei thermischen Prozessen.^[25,28,29]

2.2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die oben angeführten Prinzipien für die Metall-katalysierte Reduktion von Stickoxiden in Verbindung mit der Oxidation von CO oder H_2 durch kationische MO^+ -Zwischenstufen können auch auf die Kohlenwasserstoff-Oxidation übertragen werden: In den Gleichungen (18) und (19) ist ein verallgemeinerter Sauerstoffatomtransfer-Katalysezyklus gezeigt, der zur Oxidation des Kohlenwasserstoffs RH in Gleichung (20) führt.



Trotz ausgeprägter Exothermizität findet auch hier bei Raumtemperatur ohne Katalysator keine messbare Reaktion statt. Massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionskinetiken von (18) und (19) sind mittlerweile ziemlich einfach, sogar wenn in Gleichung (19) mehrere Oxidationsprodukte (ROH) entstehen und ihre Identifizierung mit massenspektrometrischen Mitteln alleine problematisch oder oft gar unmöglich ist. In günstigen Fällen kann man ROH jedoch mithilfe thermodynamischer und mechanistischer Argumente identifizieren,

speziell im Fall kleiner Kohlenwasserstoffe. Grundsätzlich müssen aber auch Möglichkeiten wie Isomerenbildung oder Wasserabspaltung, resultierend in einer oxidativen Dehydrierung von RH (wie in Reaktion (21) gezeigt), in Betracht gezogen werden.



Mittlerweile gibt es eine umfangreiche Literatur zur C-H- und C-C-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetalloxid-Kationen in der Gasphase.^[5a,e,i,25,30] Die meisten dieser Experimente wurden in letzter Zeit mithilfe von Fourier-transformierter ICR-Massenspektrometrie (FTICR) durchgeführt; schwerpunktmäßig wurden dabei Reaktionen von MO^+ mit $\text{M} = \text{Fe}$ und einer Handvoll anderer Metalle wie Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Os und Pt behandelt. Viele dieser zweiatomigen Metalloxide reagieren, zumindest bei einem Teil der reaktiven Stöße, mit einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen unter Regenerierung von M^+ und schließen somit den durch die Gleichungen (18) bis (20) definierten Katalysezyklus. Dies wurde für die folgenden Systeme nachgewiesen:

1) FeO^+/CH_4 ,^[26e,31] $\text{FeO}^+/\text{C}_2\text{H}_6$ - n - C_6H_{14} ,^[32, 33] $\text{FeO}^+/\text{C}_2\text{H}_2$;^[16]

2) Reaktionen von CrO^+ ,^[33] MnO^+ ,^[34] FeO^+ ,^[34, 35] CoO^+ ,^[34] NiO^+ ^[34] und OsO^+ ^[36] mit Ethan, offensichtlich unter Bildung von Acetaldehyd, in Gasphasenprozessen, die häufig die Lücke zwischen heterogenen Metalloxidkatalysatoren und Metall-Oxo-Komplexen in Lösung schließen;

3) die sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Industrie bedeutende Benzol-Oxidation,^[37] die in Modellreaktionen von C_6H_6 mit den späten Übergangsmetalloxid-Kationen CrO^+ , MnO^+ , FeO^+ , CoO^+ und NiO^+ offensichtlich Phenol in hohen Ausbeuten (> 56 %) liefert.^[38] Die frühen Übergangsmetalloxid-Kationen ScO^+ , TiO^+ und VO^+ oxidieren Benzol wegen der ungünstigeren thermochemischen Randbedingung $D(\text{M}^+-\text{O}) > \text{OA}(\text{C}_6\text{H}_6)$ nicht, sondern bilden lediglich den Adduktcomplex.^[38]

Im Folgenden werden einige Beispiele für die Sauerstoffatomtransfer-Katalyse mit Kohlenwasserstoffen angeführt. Die FeO^+ -vermittelte Umsetzung von Methan zu Methanol^[31] ist, wie die Oxidation von H_2 mittels FeO^+ , durch eine Zweizustandsreaktivität geprägt;^[25,28,39] die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})^+$ durch die Konkurrenzreaktion (23) ist allerdings beträchtlich. Da dieses Ion gegen Methan unter thermochemischen Bedingungen unreaktiv ist,^[40] resultiert eine enttäuschend geringe Umsatzzahl von 1,6. Die Entstehung eines Methylradikals im Zuge der $\text{Fe}(\text{OH})^+$ -Bildung könnte andererseits als Modell für die oxidative

Methankupplung betrachtet werden.^[41] Die Verzweigungsverhältnisse der Reaktionen (22) und (23) sind stark energieabhängig:^[26a,b] Vom Verhältnis von etwa 0,4 bei der niedrigsten kinetischen Energie sinkt das $\text{Fe}^+/\text{Fe}(\text{OH})^+$ -Verhältnis bei Energien zwischen 0,5 und 1 eV auf etwa 0,03 und erreicht schließlich oberhalb von 5 eV in der Massenschwerpunktskala einen Wert von 1,0.



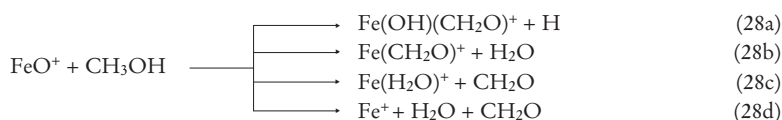
Wie an anderer Stelle im Detail beschrieben,^[25, 26d, 28, 39] ist die CH_3OH -Bildung ein Prozess mit einer Zweizustandsreaktivität (TSR). Ist die kinetische Energie niedrig, durchlaufen die Reaktanten FeO^+ und CH_4 langsam den Bereich der konischen Durchdringung; dies ermöglicht den Elektronen, eine günstigere elektronische Konfiguration entlang der Reaktionskoordinate einzunehmen. Unter diesen Bedingungen ist eine Spininversion vom Sextett-Grundzustand in den Quartettweg möglich, der seinerseits einen energetisch günstigen Pfad auf dem Weg zu $\text{Fe}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ in Reaktion (22) bietet. Steigt die kinetische Energie, wird mit der einhergehenden kürzeren Lebensdauer der Reaktantkomplexe ein solcher Spinwechsel immer unwahrscheinlicher. Die Freisetzung eines Methylradikals in Reaktion (23) kann allerdings sowohl über eine TSR als auch direkt über einen spinerlaubten homolytischen C-H-Bindungsbruch geschehen, der einer Energieabhängigkeit vom Arrhenius-Typ folgt und damit bei höheren Energien dominiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von FeO^+ mit CH_4 beträgt $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus der Analyse der kinetischen Isotopeneffekte geht hervor, dass $\text{Fe}(\text{CH}_3)(\text{OH})^+$ als Zwischenstufe für Reaktion (22) formuliert werden kann.^[31]

Die Katalyse der Oxidation von Ethan mit $\text{Fe}^+/\text{N}_2\text{O}$ nach den Reaktionen (11a), (24) bis (27) verläuft analog zu der von Methan, allerdings ist hier die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ weniger ausgeprägt, sodass zu 70 % die thermochemisch bevorzugte Eliminierung von Wasser unter Bildung von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ mit 70 % (67 %^[33]) stattfindet und nur zu 10 %^[32] (12 %^[33]) die Bildung von Fe^+ ($k_{24} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[33]



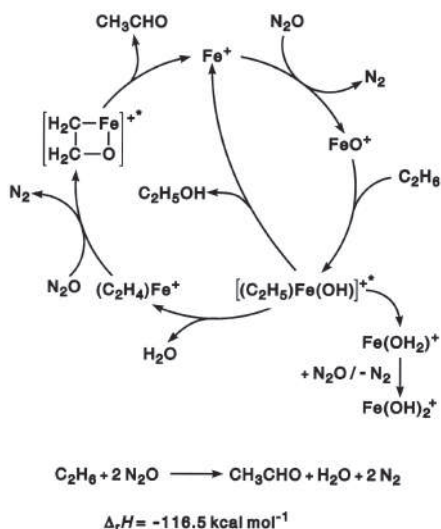
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, das Hauptprodukt aus Reaktion (25), trägt allerdings weiterhin zur Katalyse bei: In 72 % seiner reaktiven Zusammenstöße regeneriert es mit N_2O in Reaktion (26) zu Fe^+ und wird somit Teil des parallelen Dreischrittkatalysezyklus in Schema 2.^[35] Wegen der Senke im Katalysezyklus in Form einer irreversiblen Bildung des Nebenprodukts $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ beträgt die Umsatzzahl für die Fe^+ -vermittelte Ethan-Oxidation nur ca. 2,5. Dass dieses Fe^{III} -Nebenprodukt unreaktiv gegen Ethan ist, unterstreicht die essenzielle Rolle der Metalloxid-Funktionalität in FeO^+ , die demnach nicht nur durch die formale Oxidationsstufe in Eisen(III) bestimmt wird. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ kann allerdings zu $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})^+$ umgelagert werden, sodass die reaktive Spezies durch »Aufheizen«, sprich Stoßaktivierung, unter Wasserverlust regeneriert werden könnte. Dies ist gewissermaßen eine Analogie zu technischen Katalyseprozessen, in denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt häufig auf der Stufe der Produktdesorption liegt (hier des Verlusts des H_2O -Liganden); in der Praxis erfolgt die Dehydratisierung durch eine Oxidation bei erhöhten Temperaturen. Der Aspekt der Regenerierung der aktiven Spezies durch Stoßaktivierung in einem Gasphasenkatalysezyklus wird später nochmals aufgegriffen.

Eine parallele Dreischrittkatalyse tritt auch bei der katalytischen Oxidation von Alkoholen mit FeO^+ auf, bei der die Fe^+ -Produktion in Reaktionsweg (28d) zwar einen relativ geringen Anteil hat, aber häufig eine Bildung von Carbonyl- Fe^+ - und anderen Fe^+ -Komplexen in erheblichem Ausmaß nach sich zieht.^[42] Reaktion (28) skizziert einige Aspekte am Beispiel der Methanol-Oxidation.



Das Verzweigungsverhältnis beträgt (a)/(b)/(c)/(d)=0,35/0,35/0,10/0,20, d. h. der Fe^+ -Katalysator wird lediglich zu 20 % direkt regeneriert. Wenn aber die in den Wegen (28b) und (28c) gebildeten Komplexe $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O})^+$ bzw. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ mit N_2O reagieren, kann der »Katalysator« FeO^+ nach Freisetzung der CH_2O - bzw. H_2O -Liganden in 45 % Ausbeute zurückerhalten werden, analog zum $\text{Fe}^+/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ -System.

Eine attraktive Variante zur Fe^+ -katalysierten Methan-Oxidation ist die Umwandlung von Methan zu Formaldehyd mit O_2 in Gegenwart von Methanol als Cokatalysator [Gl. (29) bis (31)].^[43,44] O-Atomtrans-



Schema 2: Katalysezyklus für die Fe^+ -vermittelte Oxidation von C_2H_6 mit N_2O (aus Lit. [35]).

fer kann sowohl bei der Bildung von Formaldehyd aus Methanol mit O_2 als O-Atomdonor für Fe^+ als auch bei der Oxidation von Methan zu Methanol mit FeO^+ stattfinden.



Die Gasphasenexperimente zur Nachbildung der Gesamtreaktion (31) sind in den Gleichungen (22a) und (32) bis (34) zusammengefasst. Als Äquivalent für $\langle \text{O} \rangle$ aus Schritt (29) wird dabei FeO^+ eingesetzt. Da FeO^+ aus thermochemischen Gründen nicht direkt aus Fe^+/O_2 gebildet werden kann,^[45] ist die Methanol-vermittelte O_2 -Aktivierung in Reaktion (33) entscheidend, in der der Alkohol als Coreduktionsmittel wirkt. Trotz deutlicher Exothermizität ($\Delta_r H = -24 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist dieser Prozess mit einer Stoßrate von rund 10 % infolge von Spinbarrieren nur mäßig effizient.^[25, 42, 46]



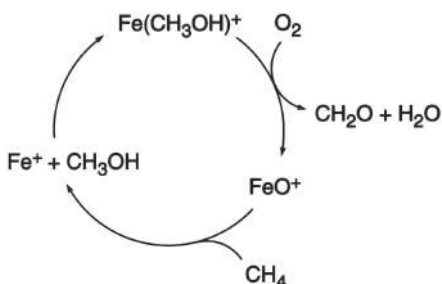
$$\Delta_r H = -7 \text{ kcal mol}^{-1}; k = 0,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$\Delta_r H = 39 \text{ kcal mol}^{-1}; k \ll 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$\Delta_r H = -24 \text{ kcal mol}^{-1}; k = 0,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



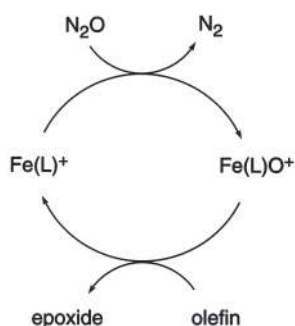
Schema 3: Katalysesequenz für die Fe^+ -vermittelte Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff mit Methanol als reduktivem Cokatalysator. Die Nebenreaktion (23) von FeO^+/CH_4 zu $\text{FeOH}^+/\text{CH}_3$ ist der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt (aus Lit. [43]).



Die Kombination dieser Schritte führt zu einer realisierbaren Sequenz für die direkte Fe^+ -vermittelte Oxidation von CH_4 zu CH_2O gemäß Reaktion (31). Das an das Metall koordinierte CH_3OH hat hierbei eine Schlüsselrolle, in der es sowohl als Vorstufe für das Oxidationsprodukt CH_2O wie auch als zentrales Intermediat bei der Aktivierung von O_2 fungiert (Schema 3). Bemerkenswert ist, dass in Reaktion (33) FeO^+ entsteht und nicht etwa durch eine Überoxidation Fe^+ und HCOOH generiert werden, obwohl doch freies FeO^+ rasch mit Formaldehyd reagiert.^[47] Der scheinbar einfachste Schritt in Schema 3, nämlich die simple Koordination von Methanol an Fe^+ in Reaktion (34), lässt sich allerdings im Niederdruckbereich (typischerweise kleiner als 10^{-7} mbar) kaum beobachten. Da aber die Koordination von Liganden oft termolekular verläuft, ist zu erwarten, dass k_{34} mit steigendem Druck ebenfalls ansteigt.

2.3 Ligandeneffekte

Der Einfluss der Komplexierung eines Metall-Ions auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktverteilungen bei der Sauerstoffatom-transfer-Katalyse wurde ebenfalls eingehend studiert.^[5a] In FTICR-Experimenten wurde festgestellt, dass die Komplexierung eines Metall-Kations die Selektivität auf Kosten der Reaktivität erhöht.^[48] Die FeO^+ -Chemie in der Gasphase soll als Beispiel dienen: So aktiviert »nacktes« FeO^+ sehr wirksam C-C- und C-H-Bindungen,^[5a] was im Zuge einer Oxidationsreaktion mit einer Produktisomerisierung, etwa Olefin $\rightarrow$ Epoxid $\rightarrow$ Aldehyd, einhergeht. $\text{Fe}(\text{L})\text{O}^+$ -Spezies (L = Ligand) sind bezüglich der C-H- und C-C-Bindungsaktivierung völlig



Schema 4: Katalytische Epoxidierung von Olefinen durch Fe(L)O^+ -Komplexe (aus Lit. [48]).

inaktiv.^[48] Dagegen verläuft der Sauerstofftransfer von Fe(L)O^+ auf Olefine, wie in Gleichung (35) gezeigt, bei Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich der Stoßfrequenz mit weniger als 10 % an Nebenprodukten; Indizien sprechen für die Bildung von Epoxiden statt von Ketonen oder Aldehyden. Der Fe(L)O^+ -Katalysator selbst kann durch Reaktion von Fe(L)^+ mit N_2O regeneriert werden [Gl. (36)], je nach Ligand L mit einer Effizienz zwischen 40 und 86 %. Die Reaktionen (35) und (36) können also zu einem Katalysezyklus kombiniert werden (Schema 4); mit L = Benzol ergibt dies eine Umsatzzahl von ≤ 6 .^[48] Ähnliche Ligandeneffekte wurden kürzlich für die Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Ethen, Propen und Benzol durch (Phenanthrolin) CuO^+ beschrieben, das im Unterschied zu »nacktem« CuO^+ fast ausschließlich Sauerstoffatomtransfer vermittelt.^[49]



2.4 Sauerstoffatomtransfer-Katalyse mit Metalloxid-Kationen

Dioxid-Kationen sowie höhere kationische Oxide mit entsprechenden O-Atomaffinitäten können ebenfalls ein thermochemisches Potenzial zur O-Atomtransfer-Katalyse haben. Die Gleichungen (37) und (38) beschreiben die MO_n^+ -katalysierte ($n = 1$ oder 2) Reduktion von N_2O mit CO.



Als »thermodynamisches Reaktionsfenster« ergibt sich $OA(\text{N}_2) < OA(\text{MO}_n^+) < OA(\text{CO})$, in dem eine Reihe von Metalloxid-Kationen liegt. Pt^+ beispielsweise lässt sich gemäß den Gleichungen (39) und (40)

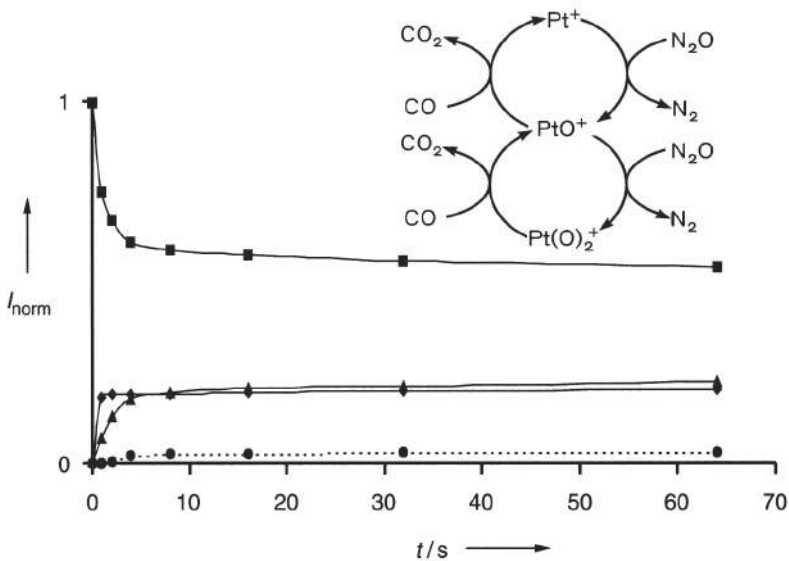


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der normierten Intensitäten I_{norm} von $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ (■), PtO^+ (◆), Pt^+ (▲) sowie der Summe aller Nebenprodukte (●) bei der Reaktion von massenselektiertem $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ mit einer $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Mischung von ca. 10:1 (10^{-7} mbar Gesamtdruck unter FTICR-Bedingungen). Der Einschub zeigt die beteiligten Katalysezyklen (aus Lit. [19]).

leicht sequenziell zu PtO^+ und $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ oxidieren. Beide Oxide liegen mit $\text{OA}(\text{Pt}^+) = 75 \text{ kcal mol}^{-1}$ [50] und $\text{OA}(\text{PtO}^+) = 71 \text{ kcal mol}^{-1}$ [51] fast in der Mitte des thermodynamischen Fensters und werden gemäß den Gleichungen (41) und (42) effizient durch CO reduziert.[19,22a]



$$k = 0,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[19]$$

$$k = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[22a]$$



$$k = 1,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[19]$$

$$k = 6,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[22a]$$



$$k = 6,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[19]$$



$$k = 6,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}[19]$$

Sowohl Pt^+ als auch PtO^+ können demnach als Katalysatoren für die Reduktion von N_2O durch CO wirken. Dass beide Zyklen gekoppelt

sind, wird aus den Daten in Abbildung 4 deutlich: In Gegenwart einer Mischung aus CO und N₂O werden ausgehend von Pt(O)₂⁺ quasi-stationäre Intensitäten von Pt⁺, PtO⁺ und Pt(O)₂⁺ erreicht; innerhalb der Fehlergrenzen identische Intensitäten werden ebenfalls erreicht, wenn Pt⁺ oder PtO⁺ als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Die Kombination der Gleichungen (39) bis (42) ergibt also eine Sequenz, in der Platinspezies im gasförmigen Zustand die Oxidation von CO durch N₂O nach Gleichung (43) effizient katalysieren.



Die Reaktion ist mit $\Delta_r H = -82,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark exotherm, läuft aber unkatalysiert auch bei erhöhten Temperaturen nicht ab. Die Pt⁺-vermittelte Gasphasenoxidation von CO verläuft mit Umsatzzahlen zwischen 80 und 300, die lediglich durch Nebenreaktionen der starken Oxidationsmittel PtO_n⁺ (*n* = 1 oder 2) bei Kontakt mit Kohlenwasserstoffrückständen limitiert werden.^[19] Im Prinzip ist die Umsatzzahl unendlich groß.

Aktuelle ICP/SIFT-Experimente haben gezeigt, dass bei Raumtemperatur eine ganze Reihe von Metalldioxid- und höheren Metalloxid-Kationen aus N₂O und den Metallatom-Kationen erzeugt werden kann: So wurde bei den Übergangsmetall-Ionen der 4. bis 6. Gruppe (außer Mo⁺) sowie bei Ionen aus der 3. Periode, Re⁺, Os⁺, Ir⁺ und Pt⁺, ein zweifacher O-Atomtransfer beobachtet; W⁺, Os⁺ und Ir⁺ bilden sequenziell Trioxide, Os⁺ reagiert mit N₂O sogar bis zum Tetroxid OsO₄⁺.^[22a] Bislang wurden nur die höheren Oxide von Ir⁺ und Os⁺ in ICP/SIFT-Experimenten auf ihre Reaktivität gegen CO untersucht, wobei die Oxide sequenziell bis zu den nackten Metallatom-Kationen reduziert werden.^[9,20] Viele dieser O-Atomtransfer-Prozesse haben Reaktionseffizienzen, die nicht unbedingt mit der Thermochemie der entsprechenden Transformationen korrelieren, was wahrscheinlich dem Vorliegen von Spinbarrieren zuzuschreiben ist.^[20,24,25]

3. Katalyse durch Bindungsaktivierung

Das Konzept der Katalyse durch eine Bindungsaktivierung in Gasphasenprozessen bezieht sich auf Situationen, in denen das Katalysator-Ion, beispielsweise in Oxidationsreaktionen, nicht direkt ein Sauerstoffatom vom terminalen Oxidationsmittel abstrahiert; anstatt dessen

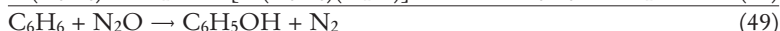
aktiviert es lediglich den relevanten Teil des Reagens und überträgt das reaktive Fragment auf ein zweites Molekül, das in der Koordinations-sphäre des Metall-Ions gefangen ist. Daraus resultieren häufig signifi-kante Reaktionsbeschleunigungen. Dieses Konzept soll anhand von drei Beispielen aus unterschiedlichen Gebieten illustriert werden.

Die erste solche Katalyse erfolgte mit Alkalimetall-Ionen in einem Flowing-Afterglow-Gerät über einen größeren Temperaturbereich.^[52] Hierbei wurden massenselektierte Kationen M^+ (Li^+ , Na^+ , K^+) zu-nächst im vorderen Teil des Flussrohrs mit O_3 bei 125-180 K (je nach Alkalimetall-Ozon-Komplexierungsenergie) gemäß Gleichung (44) solvatisiert und im weiteren Verlauf mit dem Reduktionsmittel (NO , CO , SO_2) umgesetzt. Zwar verlaufen weder die Koordination von O_3 noch die Reaktion der $M(O_3)^+$ -Komplexe mit den Substraten NO , CO , SO_2 – Gleichung (45) zeigt das Substrat NO – schneller als mit 10 % der Stoßfrequenz, dennoch sind die gemessenen Reaktionsge-schwindigkeiten um Größenordnungen höher als die Geschwindigkeit der *direkten* Gasphasenreaktion der Neutralteilchen in Abwesenheit der Kationen [Gl. (46)]. Die Alkalimetall-Kationen M^+ wirken also eindeutig als Katalysatoren, obwohl in keinem Schritt beide Neutral-moleküle kovalent an M^+ gebunden sind.



Auch größere Moleküle können von Metallatom-Kationen aktiviert werden. Die Gasphasen-katalysierte Oxidation von Benzol gemäß den Gleichungen (47) bis (48), die höchstwahrscheinlich zur Bildung von Phenol führt, wurde beispielsweise in FTICR-Experimenten mit $M^+ = Co^+$, Cr^+ und Mn^+ beobachtet.^[38] Dieser Prozess ist wegen seiner Ähnlichkeit zur heterogenen Katalyse (die in den Abschnitten 4 und 5 im Zusammenhang mit Cluster-Metall-Ionen noch detaillierter disku-tiert werden wird) besonders interessant: Im ersten Schritt koordiniert das Benzolmolekül an M^+ unter Bildung von $M(C_6H_6)^+$; für $M = Co$ entspricht die Geschwindigkeit der Reaktion der Stoßfrequenz. Es fol-gen eine Koordination an das Metallzentrum durch N_2O gemäß Gleichung (48) und eine Aktivierung zu $M(N_2)(C_6H_6O)^+$. Die hohe Exo-thermizität der Reaktion (49) mit $\Delta_r H = -62,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ führt zur Freisetzung der beiden Liganden und zur Regenerierung des aktiven Katalysators. Die Co^+ -katalysierte Hydroxylierung von Benzol ver-

läuft mit einer Umsatzzahl von 18, die hauptsächlich durch die Bildung von $M(C_6H_6)_2^+$ -Sandwichkomplexen begrenzt wird.^[38]



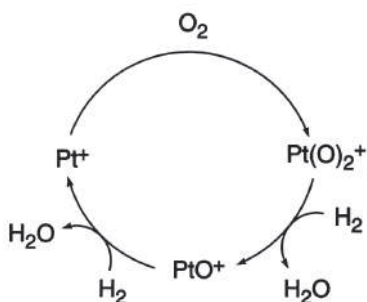
Die durch Metall-Kationen vermittelte Oxidation von Benzol durch molekularen Sauerstoff^[53-55] wurde ebenfalls untersucht, in diesem Fall mit ICP/SIFT-Massenspektrometrie.^[56,57] Durch Anlagerung an bestimmte Metall-Kationen wird das Benzolmolekül^[57-59] hinreichend aktiviert, um seine spinverbotene Oxidation durch O_2 voranzutreiben.^[25] Die Katalysequenz aus den Reaktionen (47), (50) und (51) wurde für die Übergangsmetall-Kationen $M^+ = Cr^+, Fe^+$ und Co^+ beobachtet, wobei die kritische Oxidation in Gleichung (50) mit 30, 15 bzw. 20 % der Stoßfrequenz verläuft. Das neutrale Oxidationsprodukt ist zwar nicht bekannt, es wird aber davon ausgegangen, dass hier der deutlich exotherme Reaktionsweg unter Bildung von Catechol ($\Delta_r H = -84,8$ kcal mol⁻¹) eine Rolle spielt.^[55h] Interessanterweise zählt Catechol auch zu den Hauptstoffwechselprodukten beim oxidativen enzymatischen Abbau von Benzol durch eisenhaltige Dioxygenasen.^[60]



Wenn eines der neutralen Produkte am Katalysator-Ion verbleibt, wird ein dritter Reaktionsschritt zur Vervollständigung des Katalysezyklus benötigt, wie in den Gleichungen (52) bis (55) für die Oxidation von molekularem Wasserstoff zu Wasser gezeigt. Für $M^+ = Pt^+$ entspricht diese Sequenz einer Gasphasenvariante des berühmten Döbereiner-Feuerzeugs.^[61]



Kinetische^[19,55h] und thermochemische^[50,51] Daten der Reaktionen mit $M^+ = Pt^+$ wurden mit verschiedenen Methoden ermittelt. Die effektive bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Pt^+ mit O_2 zu einem hochvalenten Pt^V -Dioxid, $Pt(O)_2^+$, beträgt unter ICP/SIFT-Bedingungen in He bei 0,35 Torr und Raumtemperatur $k_{52} = 1,6 \times 10^{-13}$ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹.^[55h] Die Reaktion von $Pt(O)_2^+$ mit Wasserstoff



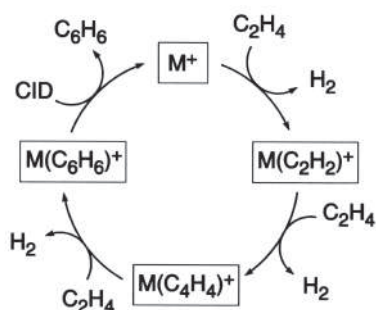
Schema 5: Katalytische H₂-Oxidation mit molekularem Sauerstoff, vermittelt durch atomares Pt⁺.

verläuft mit $k_{53} = 9,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der abschließende Sauerstoffatomtransfer zur Regenerierung des Pt-Katalysators mit $k_{54} = 5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; beide Werte stammen aus FTICR-Messungen.^[19] Die Reaktion verläuft mit D₂ statt H₂ sehr ähnlich, und der kinetische Isotopeneffekt ist eher gering (ca. 1,3). Für den Katalysezyklus in Schema 5 ist also nicht die Aktivierung der H-H-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern andere Faktoren spielen hierbei eine Rolle.

4. Metall-vermittelte Kupplungsprozesse

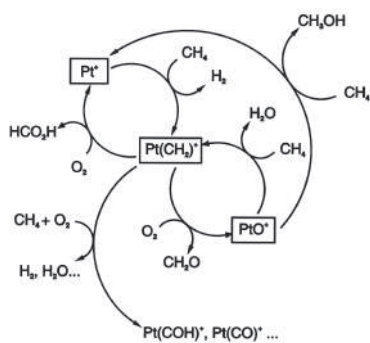
4.1 C-C-Kupplung

Cyclooligomerisierungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind in der präparativen organischen Chemie, besonders zur Herstellung aromatischer Verbindungen, vielseitig einsetzbar.^[62] Solche Reaktionen sind zwar recht exotherm, werden aber durch hohe Aktivierungsenergien gehindert, solange nichtaktivierte Kohlenwasserstoffe involviert sind.^[62f] In der kondensierten Phase werden diese Reaktionen durch Übergangsmetalle vermittelt.^[62a-d] Massenspektrometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass Cyclisierungsreaktionen von Olefinen in Gegenwart »nackter« Metall-Kationen, M⁺, ebenfalls in der Gasphase stattfinden.^[63] Cyclisierungen sind häufig mit der Aktivierung von C-H-Bindungen gekoppelt, sodass die M⁺-vermittelte Gasphasencyclisierung mit Dehydrierungsschritten und anschließender Bildung stabiler M⁺-Arenkomplexe einhergeht. Klassische Beispiele hierfür sind die schrittweise verlaufenden^[64] Gasphasentrimerisierungen von Ethen durch die Metall-Kationen W⁺^[65] und U⁺^[66] oder den Fe₄⁺-Cluster.^[67]



Schema 6: Dehydrierende Oligomerisierung von C_2H_4 und Bildung von Benzol mittels konsequativer Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase (aus Lit. [64]). CID = kollisionsinduzierte Dissoziation.

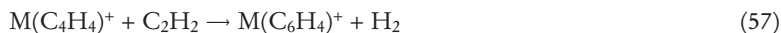
Wie in Schema 6 gezeigt, startet die Sequenz mit der Bildung eines kationischen Metall-Ethin-Komplexes über eine Dehydrierung von C_2H_4 . Im darauf folgenden, meist geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein weiteres Ethenmolekül unter Dehydrierung und Bildung von $M(C_4H_4)^+$ angelagert; für einige Metall-Kationen, z. B. U^+ , konnte gezeigt werden, dass dieser Komplex bereits eine C_4 -Einheit und nicht zwei separate Ethinliganden enthält.^[66] Bei der Addition des dritten C_2H_4 -Moleküls wird unter H_2 -Verlust ein Metall-Benzol-Komplex gebildet. Dieser Schritt setzt beträchtliche Reaktionswärme frei, die allerdings nicht immer für den Bruch der starken $M^+-C_6H_6$ -Bindung^[58,68] unter Freisetzung von Benzol ausreicht. Infolgedessen wird eine Regeneration des aktiven Katalysators M^+ unter thermischen Bedingungen oft nicht beobachtet. Diese ist nur durch eine Entfernung des Benzolliganden vom Metallzentrum, z. B. mittels Stoßaktivierung,^[65-67] zu erreichen; für $M^+ = Fe_4^+$ erfordert dies etwa 75 kcal mol^{-1} .^[67] Sicherlich sollte der Katalysator innerhalb eines »perfekten« Katalysesystems auch ohne Zufuhr von Energie regeneriert werden können – in Gasphasenexperimenten wird dies durch den Einsatz von »Hochenergie«-Reaktanten erreicht.^[64,69a] Durch Substitution von Ethen durch Ethin erhöht sich z. B. die Exothermizität im letzten Schritt, Reaktion (56), etwa um die Dehydrierungswärme von Ethen zu Ethin, also 42 kcal mol^{-1} . Diese zusätzliche Energie steht nun dem reaktiven Komplex zur Abspaltung des Liganden zur Verfügung, die mit $M^+ = Ru^+$, Rh^+ und Fe^+ bei mäßigen Umsatzzahlen auch beobachtet werden konnte. Die Metallatom-Kationen $M^+ = Os^+$, Ir^+ und Pt^+ hingegen nutzen die überschüssige Energie zur C-H-Aktivierung von Benzol unter H_2 -Verlust, sodass der C_6H_4 -Ligand am Metallzentrum verbleibt [Gl. (57)]. Bei den C_4H_4 -Komplexen von Co^+ und Ni^+ konnte keine Reaktion mit C_2H_2 beobachtet werden.^[64,69b]



Schema 7: Pt^+ -katalysierte Oxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff (aus Lit. [70]).



$\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Fe}$



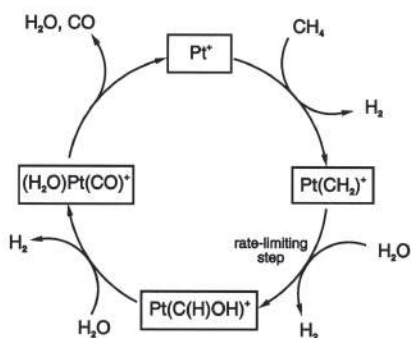
$\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$

4.2 Bildung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen

Bei der partiellen Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff, die sowohl von Pt^+ als auch von PtO^+ katalysiert wird, spielen Bindungsaktivierungen und Verflechtungen von Reaktionspfaden eine besondere Rolle.^[70] Der Pt^+ -katalysierte Teil enthält eine Kombination aus Bindungsaktivierung und O-Atomtransfer, die letztlich zur Bildung von Formaldehyd und Methanol führt [Gl. (58) bis (61)].



Reaktion (59) enthält allerdings zusätzlich einen Reaktionsweg, der zu 70 % direktes Pt^+ und CH_2O_2 (möglicherweise Ameisensäure) liefert, und in Reaktion (60) entsteht zu 30 % das Nebenprodukt $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$, das mit O_2 zu PtO^+ weiterreagiert. Es resultiert ein Katalysezyklus mit einer Umsatzzahl von etwa 6, in dem eigentlich zwei Katalysezyklen gekoppelt sind, die ihrerseits wiederum integraler Bestandteil des dritten Zyklus aus den Reaktionen (58) bis (60) sind (Schema 7). Durch FTICR-Messungen der Reaktionskinetiken wurde jeder einzelne Reaktionspfad im Detail analysiert. Zusammen mit quantenchemischen Rechnungen unter Berücksichtigung von skalar



Schema 8: Gasphasenmodell einer Pt^+ -vermittelten Wassergasreaktion (Gl. (62); aus Lit. [72]).

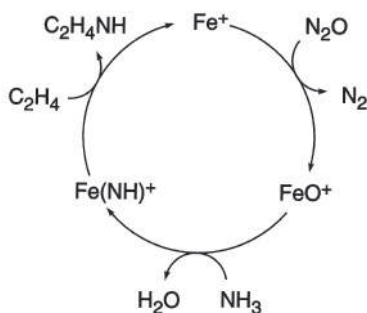
relativistischen und Spin-Bahn-Effekten konnten hierbei faszinierende mechanistische Aspekte dieser komplexen Reaktionssequenzen aufgedeckt werden.^[71]

Das gemäß Gleichung (58) aus Methan erzeugte Platincarbon-Kation kann auch zur Umsetzung von CH_4 in CO beitragen. Diese Umsetzung verläuft über eine Sequenz von exothermen Dehydrierungsreaktionen mit H_2O und ist somit ein Gasphasenmodell der Pt^+ -vermittelten Wassergasreaktion [Gl. (62)].^[72]

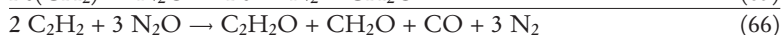


Um diesen in Schema 8 dargestellten Katalysezyklus zu schließen, müssen die am Metall verbleibenden Liganden CO und H_2O vom Katalysator getrennt werden, was etwa $10^2 \text{ kcal mol}^{-1}$ kostet. Diese Situation ist vergleichbar mit jener in vielen heterogenen Katalysesystemen, wo Regenerierung und Produktabspaltung vom katalytisch aktiven Zentrum durch Aufheizen erreicht werden.

Ein interessantes Beispiel für die Kombination von Zwei- und Dreischrittkatalyse ist die Fe^+ -vermittelte Oxidation von Ethin mit N_2O .^[16] Durch O-Atomtransfer in Reaktion (11b) wird zunächst FeO^+ generiert, das als »Monooxygenase« für die Oxidation von C_2H_2 wirkt und wegen seiner positiven Ladung die Reaktion beschleunigt. Die Ethin-Oxidation selbst verläuft im Verhältnis von ca. 1:1 in zwei Richtungen [Gleichungen (63) und (64)]. Durch Gleichung (63) und die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CH}_2)^+$ mit N_2O gemäß Gleichung (65) wird Fe^+ zurückerhalten und gleichzeitig der Dreischrittkatalysezyklus komplettiert, wobei nach Gleichung (66) Formaldehyd und CO entstehen.



Schema 9: Katalysezyklus zur C-N-Kupplung von C_2H_4 und NH_3 unter Dehydrierung (aus Lit. [73]).



Katalytische C-N-Kupplung in der Gasphase konnte beim NH-Transfer von einem Metallzentrum auf ein Kohlenwasserstoff-Substrat nachgewiesen werden. Schema 9 zeigt dies am Beispiel der Fe^+ -vermittelten C-N-Verknüpfung von Ammoniak mit Ethen [Gleichung (67)]. Zunächst erfolgt ein O-Atomtransfer, dem die Bindungsaktivierung unter Bildung von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ folgt. Die abschließende NH-Übertragung führt zur C-N-Kupplung. In diesem wichtigen Schritt regenerieren jedoch nur 38 % der reaktiven Stöße von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ mit C_2H_4 den Fe^+ -Katalysator,^[73] da häufig andere ionische Produkte wie $\text{Fe}(\text{NH}_3)^+$ (16 %) und $\text{Fe}(\text{HNC})^+$ (15 %) entstehen. Beide könnten prinzipiell auch zum Katalysezyklus beitragen, indem sie mit N_2O zu FeO^+ weiterreagieren; dies wurde allerdings noch nicht experimentell untersucht. Reaktion (68) führt mit 19 % zwar ebenfalls zur C-N-Kupplung, jedoch nicht zur aktiven Spezies (oder einem Präkatalysator) und ist daher kein Bestandteil der Katalyse.^[73]



Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ wurden sowohl auf theoretischer Basis als auch experimentell im Detail studiert.^[74] Wegen der verhältnismäßig schwachen Affinität des »nackten« Imins NH zu Fe^+ von ca. 70 kcal mol^{-1} ist $\text{Fe}(\text{NH})^+$ ein starker

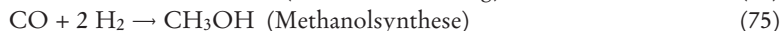
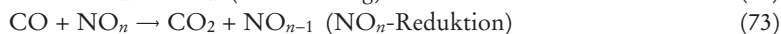
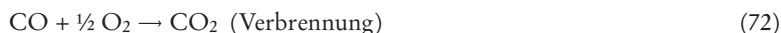
Imindonor. So zeigen Gasphasenexperimente, dass $\text{Fe}(\text{NH})^+$ bei der Reaktion mit H_2 Ammoniak liefert, mit O_2 zu HNO_2 reagiert, mit Alkanen Alkylamine bildet, mit Benzol Anilin und mit Toluol Phenylmethanimin. Sämtliche Transformationen verlaufen katalytisch, wenn sie mit der Bildung von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ und der Regenerierung von Fe^+ gekoppelt werden, wie es am Beispiel der katalytischen Oxidation von NH_3 zu HNO_2 [Gleichung (71)] anhand der Gleichungen (11c), (69) und (70) demonstriert ist.



Die Fähigkeit zur NH -Abgabe lässt sich leicht auf andere kationische $\text{M}(\text{NH})^+$ -Komplexe ausdehnen, ist aber in ihrer Anwendung wahrscheinlich je nach der M^+ - NH -Bindungsstärke $D(\text{M}^+-\text{NH})$ begrenzt. So wurde für $D(\text{Y}^+-\text{NH})$ ein unterer Grenzwert von $101 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt, was sich z. B. in den »Reaktionen« mit Alkenen widerspiegelt, bei denen unter thermischen Bedingungen Y^+ nicht regeneriert werden kann.^[75]

5. Auf dem Weg zur heterogenen Katalyse: Gasphasenkatalyse mittels Cluster-Ionen

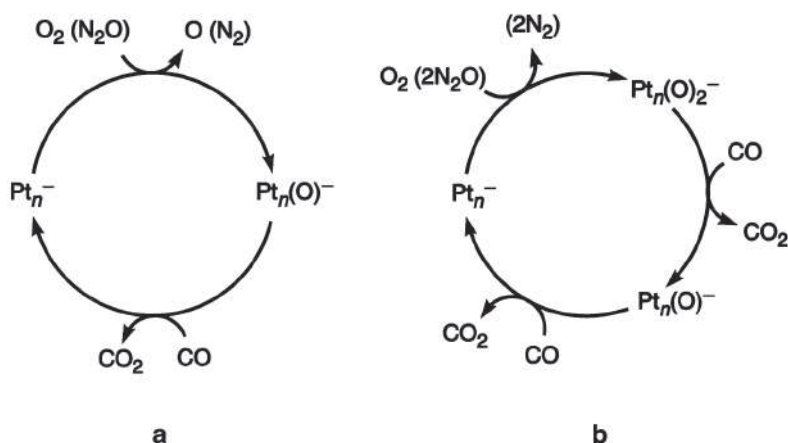
Die Adsorption von CO auf Goldoberflächen wird als der am ausführlichsten erforschte Chemisorptionsprozess auf Au angesehen.^[76a] Metallisches Gold ist zwar inert,^[76] dennoch nimmt das Interesse an Gold-basierten Katalysatoren zu, da diese eine Vielzahl von Sauerstoffatomtransfer-Reaktionen bei niedrigen Temperaturen ermöglichen und unempfindlich gegen Feuchtigkeit sind; die Aktivität hängt aber entscheidend von der Größe der Au -Cluster (und von der Art des Trägermaterials) ab.^[76a,77] Von besonderer wissenschaftlicher und technischer Relevanz ist dabei die in den Gleichungen (72) bis (75) dargestellte Klasse von C_1 -Transformationen.



Da die katalytische Aktivität mit dem Grad der Dispersion zusammenhängt, sind Experimente zur Bestimmung der Größenabhängigkeit mit endlichen, massenselektierten Gasphasen-Clustern angezeigt.^[5d,i,78,79] Zahlreiche Studien^[80] haben belegt, dass die Kombination von Clusterphysik und Oberflächenchemie ein vielversprechender Ansatz zur Klärung der Mechanismen von Elementarschritten in der Nanokatalyse ist.^[81] In diesem Aufsatz sollen Systeme (Metallcluster in der Gasphase) mit kompletten, thermischen Katalysezyklen vorgestellt werden. Damit ist ein Prozess gemeint, der mit einem nackten, massenselektierten Metallcluster beginnt, an den dann die Reaktantmoleküle adsorbieren, wonach schließlich unter Produktabspaltung der intakte Cluster regeneriert wird – und das jeweils bei *thermischen* Energien. Zwei Systeme werden im Detail besprochen, die beide die Reaktion (72) mit anionischen Pt- bzw. Au-Clustern katalysieren. Der Schwerpunkt liegt auf negativ geladenen Clustern, weil die Metallcluster bei Oberflächenreaktionen auf Oxid-Gitterlücken immobilisiert sind. An diesen Fehlstellen sind Elektronen lokalisiert, die auf die stark elektronegativen Cluster übertragen werden.^[77d] So kann ein Elektron auf die adsorbierten Reaktanten, z. B. unter Bildung einer hochreaktiven O₂-Spezies, übertragen werden.

In Guided-Ion-Beam-Experimenten wurde gezeigt, dass Platincluster-Anionen, Pt_n[−] ($n = 3$ bis 7), die Oxidation von CO zu CO₂ durch N₂O oder O₂ effizient katalysieren. Der Prozess verläuft in exothermen Schritten nahe bei Raumtemperatur und ohne bemerkenswerte Aktivierungsbarrieren ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 300 K).^[5d,82a] Zwei Katalysezyklen (a und b in Schema 10) konnten identifiziert werden.

Die Reaktionseffizienzen der Konversion $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ liegen für $n = 4$ bei über 40 %, sodass nur wenige Stöße zur vollständigen Umsetzung notwendig sind. Diese hohen Effizienzen bei Raumtemperatur implizieren, dass die Pt-Gasphasencluster besser funktionieren als die derzeit in der Automobilindustrie eingesetzten Trägerkatalysatoren, die auf hohe Betriebstemperaturen gebracht werden müssen;^[83] auf Platinoberflächen sind üblicherweise Temperaturen von 400 bis 500 K zur CO-Oxidation erforderlich.^[84] Die hohe Reaktivität der Gasphasencluster kann auf ihre geringe Größe zurückgeführt werden, die gewährleistet, dass die Metallatome exponiert an der Oberfläche des Clusters liegen und koordinativ ungesättigt sind (»dangling bonds«). Zusätzlich ist die negative Ladung sicherlich hilfreich bei der Sauerstoffaktivierung; der in Schema 10b gezeigte sequenzielle Sauerstoff-



Schema 10: Katalysezyklen für die Oxidation von CO zu CO₂ durch N₂O oder O₂ mittels Pt_n⁻-Cluster-Anionen (aus Lit. [5d]).

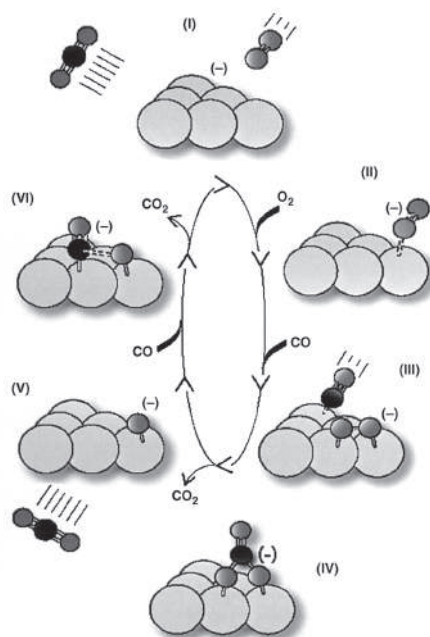
atomtransfer belegt die Entstehung von atomarem Sauerstoff auf der Cluster-Oberfläche.

Durch die besondere Rolle von Goldclustern auf oxidischen Trägern bei der CO-Oxidation^[76,77,80,81] wurde kürzlich eine Reihe theoretischer und experimenteller Gasphasenuntersuchungen von Au_n⁻-katalysierten Reaktionen angeregt.^[85] So wurde ein effizienter Umsatz von CO und O₂ zu CO₂ bei Raumtemperatur mit anionischen Goldclustern als Katalysatoren erreicht, wobei bemerkenswerte kooperative Effekte sowie Paritäts- und Größenabhängigkeiten in der Reaktivität gefunden wurden.^[85b] O₂ wirkt bei der Adsorption an Au_n⁻-Cluster ($n = 4$ bis 20)^[80c,85b] als Einelektronenakzeptor; geradzahlige Cluster zeigen eine variierende Reaktivität gegen die O₂-Adsorption, ungeradzahlige sind unreaktiv. Die Reaktivität von CO hängt dabei für $n = 4$ bis 19 stark von der Clustergröße ab, für $n = 2$ oder 3 findet keine Adsorption bei Raumtemperatur statt. Sind die Goldcluster beiden Reaktanten entweder gleichzeitig oder nacheinander ausgesetzt, treten beachtliche Effekte auf: Für die individuelle O₂- oder CO-Adsorption gelten zwar noch die gleichen Gesetzmäßigkeiten, eine vorausgehende Adsorption des einen Reaktanten kann aber zu erhöhter Reaktivität des Clusters gegen den anderen Reaktanten führen. In diesem Fall verläuft die Coadsorption nicht etwa unter Konkurrenzbedingungen, sondern unter dem seltenen Phänomen der kooperativen Coadsorp-

tion. Experimente mit massenselektiertem Au_6^- haben gezeigt, dass bei dieser kooperativen Coadsorption CO_2 frei wird und auf diese Weise der Katalysezyklus durch Regenerierung von Au_6^- geschlossen wird (Schema 11).^[85b]

Diese verstärkte Aktivität bei der Coadsorption kann mit dem Einfluss des ersten Adsorbats auf die elektronische Struktur des Clusters erklärt werden. Dadurch hat der Cluster bei der Annäherung des zweiten Moleküls eine andere elektronische Anordnung, was auch in einer kürzlich erschienenen theoretischen Studie über das $\text{Au}_2^-/\text{CO}/\text{O}_2$ -System vorgeschlagen wurde.^[85a] Nach diesem Bericht bindet CO deutlich stärker an neutrales Au_2 als an Au_2^- (1,60 gegenüber 0,96 eV). Ein Au-Cluster-Anion mit einem bereits adsorbierten O_2 -Molekül wirkt also offensichtlich auf das herannahende CO-Molekül wie ein neutraler Cluster, da von Au_n^- ein Elektronentransfer auf das O_2 -Adsorbat stattfindet. Die Analogie zur oberflächenkatalysierten CO-Oxidation wird hier deutlich, denn für den Ablauf der Reaktion ist das überschüssige Elektron (im anionischen Cluster) notwendig; die *neutralen*, auf einem Trägermaterial befindlichen Cluster nehmen dieses Elektron über einen Ladungstransfer von der Oberfläche auf. Die Effizienz der Au_n^- -katalysierten Reaktion liegt für $n = 10$ bei einer geschätzten Umsatzfrequenz von ca. 100 CO_2 -Molekülen pro Goldatom und Sekunde^[85b] und damit zwei (!) Größenordnungen höher als die von kommerziellen Goldkatalysatoren.

Mithilfe quantenchemischer Rechnungen wurde für den freien Au_2^- -Cluster ein voller Katalysezyklus für Reaktion (72) vorhergesagt,^[85a] was kürzlich experimentell bestätigt werden konnte.^[85c] Durch Experimente mit einer temperaturgeregelten Ionenfalle konnten in Kombination mit Abinitio-Simulationen viele Details dieses Prozesses aufgeklärt werden: Bemerkenswerterweise wurde bei niedrigen Temperaturen eine metastabile Zwischenstufe der Zusammensetzung Au_2CO_3^- beobachtet. Den Berechnungen zufolge liegen zwei Alternativstrukturen vor, die einem Digoldcarbonat und einem Peroxyformiat entsprechen; beide können als Vorstufen bei der Bildung von CO_2 angesehen werden. Aus detaillierten kinetischen Untersuchungen ging zudem hervor, dass im Katalysezyklus die Adsorption von O_2 der von CO vorausgeht. Des Weiteren verlaufen die Schritte (76) und in der Reaktionskinetik gemäß den Gleichungen (76) bis (78) nicht über eine Barriere, wohingegen bei Reaktion (78) eine niedrige Barriere überwunden werden muss. Die Umsatzfrequenz beträgt bei Raumtemperatur 0,5 CO_2 -



Schema 11: Durch das Cluster-Anion Au_6^- katalysierte Oxidation von CO zu CO_2 in Gegenwart von O_2 (Au hellgrau, C schwarz, O dunkelgrau). Das freie Au_6^- in der berechneten Gleichgewichtsstruktur (I) adsorbiert O_2 als Superoxid (II); anschließende Coadsorption von CO ergibt eine Au_6CO_3^- -Spezies (III), die sich zum stabilen CO_3^- -Adsorbat umlagert (IV); Eliminierung von CO_2 führt zu Au_6O^- (V); nach Adsorption eines zweiten CO-Moleküls resultiert eine Au_6CO_2^- -Spezies (VI), die mit der Desorption eines zweiten CO_2 -Moleküls zurück zum Au_6^- -Katalysator führt – der Übersichtlichkeit halber ist die Struktur des Au_6^- -Clusters durchweg unverändert dargestellt (aus Lit. [85b]).

Moleküle pro Goldcluster und Sekunde, was im selben Größenordnungsbereich liegt wie die Aktivität von Goldnanoclustern auf oxidischem Trägermaterial.^[77b,c]



Für die Bildung der Au_2CO_3^- -Zwischenstufe (Struktur A in Abbildung 5a und Struktur B in Abbildung 5b) wurden zwei Szenarien untersucht, die auf dem Langmuir-Hinshelwood(LH)- und dem Eley-

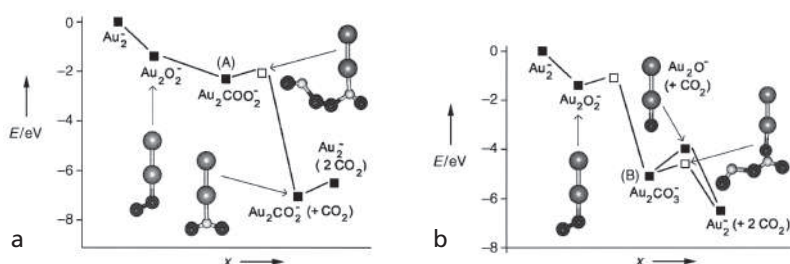
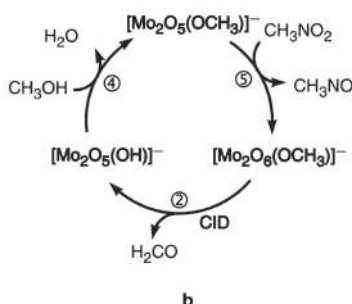
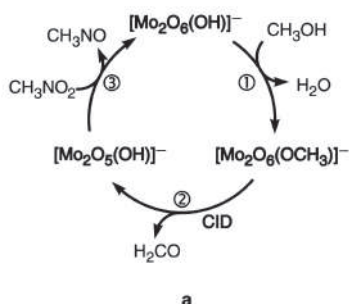


Abbildung 5 a und b. Links: Energetisches Profil für den ER-Mechanismus zur Reaktion mit einer metastabilen Peroxyformiat-Zwischenstufe, $\text{Au}_2\text{COO}_2^-$ (Konfiguration A; Au grau, C weiß, O schwarz). Das offene Quadrat kennzeichnet die Reaktionsbarriere von der Peroxyformiatstufe zu $\text{Au}_2\text{CO}_3^- + \text{CO}_2$; die dazugehörige Übergangsstruktur ist oben rechts dargestellt. Der letzte Schritt der Reaktion ist die Desorption von CO_2 . Das Eintrittsenergieniveau bei 0 eV entspricht der Gesamtenergie aller freien Reaktanten, $\text{Au}_2^- + \text{O}_2 + 2 \text{CO}$.

Rechts: Energetisches Profil für den ER-Mechanismus zur Reaktion mit einer metastabilen Carbonatspezies, Au_2CO_3^- (Konfiguration B). Offene Quadrate kennzeichnen die Reaktionsbarrieren. Die Barriere auf der linken Seite gehört zur CO-Insertion in die O-O-Bindung von Au_2O_2^- unter Bildung von Au_2CO_3^- . Rechts davon sind zwei Reaktionspfade dargestellt, von denen der eine die thermische Dissoziation des Carbonats zu Au_2O_2^- und die darauf folgende Reaktion mit $\text{CO}(\text{g})$ unter Freisetzung eines weiteren CO_2 -Moleküls beschreibt; der andere Pfad verläuft über eine ER-Reaktion des Carbonats mit $\text{CO}(\text{g})$ und führt zur Bildung zweier CO_2 -Moleküle. Dieser ist mit einer Barriere von 0,5 eV verknüpft; die dazugehörige Übergangsstruktur ist rechts gezeigt. (aus Lit. [85c]). (Farbabbildung 13, S. 167)

Rideal(ER)-Mechanismus basieren, wobei nur der ER-Mechanismus mit den experimentellen Befunden in Einklang ist. Wie in Abbildung 5 dargestellt, liegen sämtliche Zwischenstufen und Übergangsstrukturen der Au_2^- -vermittelten CO-Oxidation mit O_2 zu CO_2 deutlich unterhalb der Energie des Eintrittswegs. Damit ist ein voller Katalysezyklus – auch bei niedrigen Temperaturen – möglich, was auch experimentell bestätigt wurde.^[85c]

Sogar atomares Au^- ist zur effizienten katalytischen Oxidation von CO durch O_2 in der Lage – dies wurde jüngst in einer kombinierten experimentellen und quantenchemischen Studie gezeigt.^[85d] Die in einem Fließreaktor aus Au^- und O_2 generierten AuO^- - und AuO_3^- -Anionen oxidieren CO, die Reaktion von AuO_2^- mit CO verläuft dagegen extrem langsam. Der Grund dafür sind relativ hohe Reaktionsbarrieren für die Komplexbildung und Spinbarrieren infolge ineffizienter Singu-



Schema 12: Gasphasen-Katalysezyklen zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Reaktionsschritt 2 tritt in beiden Zyklen auf und verbindet $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_3)]^-$ mit $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})]^-$. Die beiden Zyklen a und b unterscheiden sich in der Reaktionssequenz mit CH_3NO_2 und CH_3OH (aus Lit. [87]).

lett-Triplett-Kreuzungen auf der Potentialfläche. Die Reaktionen der beiden anderen, wesentlich reaktiveren AuO_n^- -Oxide ($n = 1$ oder 3) mit CO werden im Unterschied dazu nicht durch Spin-Restriktionen gehindert.^[85d]

6. Metalloxidcluster-vermittelte Prozesse: Redox- gegen Nichtredoxreaktivität

Metalloxide können eine Vielzahl von Prozessen sowohl in der kondensierten^[7c,j,k,30c,86] als auch in der Gasphase^[5a,c,43] katalysieren. An dieser Stelle sollen drei Beispiele zur Definition des Geltungsbereichs und der Grenzen von Gasphasenmodellen in der Cluster-vermittelten Oxidationskatalyse erörtert werden. Bei der Zwei-Elektronen-Oxidation von primären und sekundären Alkoholen wurden in mehrstufigen massenspektrometrischen Experimenten zwei Gasphasenzyklen (Schema 12 a und b) detektiert,^[87] in denen ein zweikerniges anionisches Dimolyb-

dat-Zentrum, $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCHR}_2)]^-$, als Schlüsselintermediat agiert. Drei Schritte wurden charakterisiert: 1) Kondensation von $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ mit dem Alkohol R_2CHOH unter Wassereliminierung zum Alkoxidgebundenen Cluster; 2) Oxidation des Alkoxidliganden und Abspaltung als Aldehyd oder Keton im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der eine Energiezufuhr über Stoßaktivierung erfordert; 3) Regenerierung des Katalysators durch Oxidation mit Nitromethan. Der zweite Zyklus ist ähnlich, unterscheidet sich aber in der Reihenfolge der Reaktionen mit dem Alkohol und dem terminalen Oxidationsmittel Nitromethan (siehe Schema 12 für $\text{R}_2\text{CHOH} = \text{CH}_3\text{OH}$).^[87]

Zur Bewertung der Rolle des zweikernigen Metallzentrums wurden die relativen Reaktivitäten der zweikernigen Komplexe $[\text{M}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ mit denen der einkernigen, $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), verglichen: Die zweikernigen Komplexe mit Molybdän- und Wolframzentren ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reagierten mit Alkoholen, nicht aber der Chromkomplex; dies ist konsistent mit der Reihenfolge der Basizitäten der Hydroxidliganden in diesen anionischen Komplexen. Anstelle der Oxidation des Alkoxidliganden zu einem Aldehyd oder Keton bevorzugt das Wolframzentrum $[\text{W}_2\text{O}_6(\text{OCHR}_2)]^-$ allerdings eine Nichtredoxreaktion in Form der Eliminierung eines Alkens. Dies ist wiederum konsistent mit dem Oxidationsvermögen der Anionen. Interessanterweise ist jedes der einkernigen Anionen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) inert gegen Methanol, was die Bedeutung der zweiten MO_3 -Einheit für den Katalysezyklus zeigt. Offensichtlich hat nur das Dimolybdat-Zentrum die geeigneten elektronischen Eigenschaften für eine Beteiligung an jedem der drei Schritte, in Einklang mit der einzigartigen Rolle von Mo^{VI} -Trioxid bei der industriellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd bei 300 bis 400 °C.^[88]

Die zweikernigen Manganoxid-Kationen Mn_2O_2^+ und Mn_2O^+ wurden im Zusammenhang mit der Sauerstoffaktivierung in der Gasphase^[89] untersucht und als potenziell aktive Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen und Aldehyden oder die oxidative Kupplung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bewertet.^[89] Es ist jedoch für mindestens einen der Schritte im Mn_2O_n^+ -System ($n = 1$ oder 2) die Zufuhr externer Energie erforderlich, um den Katalysezyklus zu schließen. Dies kann entweder durch Produktabspaltung über Stoßaktivierung oder vorzugsweise über Ligandenaustausch erfolgen.

Ein Zweischrirkatalysezyklus in der Gasphase zur Dehydratisierung von Essigsäure zu Keten wurde für die ein- und zweikernigen Oxo-

Anionen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ und $[\text{M}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) realisiert.^[90a] Hierbei gleichen einige der mechanistischen Merkmale dieses Metallvermittelten Nichtredoxprozesses denen, die für die Dehydratisierung von Essigsäure auf Metalloxid- und Silica-Oberflächen vorgeschlagen wurden.^[91]

Fazit

In diesem Aufsatz wurde gezeigt, dass die Anwendung massenspektrometrischer Methoden zum Studium elementarer Reaktionen von Ionen in relativ kurzer Zeit zu einem beachtlichen Fortschritt bei der detaillierten Aufklärung kinetischer, thermodynamischer und mechanistischer Aspekte bei der molekularen Katalyse durch Ionen im gasförmigen Zustand geführt hat. Selbstverständlich gibt es nur wenige natürliche Umgebungen, abgesehen von der höheren Erdatmosphäre, in denen die Gasphasenkatalyse mit Ionen eine chemisch relevante Rolle spielt – möglicherweise könnten Gasphasenkatalysen mit Ionen aber dennoch einmal in der Praxis genutzt werden, z. B. in zukünftigen Abgaskatalysatoren.

Zweifelloos ist das bisher erlangte Wissen über die Gasphasenkatalyse mit Ionen äußerst aufschlussreich in Bezug auf das Verständnis fundamentaler Aspekte der realen Katalyse in der kondensierten Phase. Die intrinsischen katalytischen Eigenschaften atomarer Ionen werden mittlerweile immer besser verstanden, es besteht aber noch großer Bedarf an weiterführenden massenspektrometrischen Untersuchungen zum besseren Verständnis der katalytischen Eigenschaften von ligierten Ionen und Cluster-Ionen. Diese Untersuchungen werden eine Brücke zwischen durch atomare Ionen katalysierten Gasphasenreaktionen und der heterogenen Katalyse in kondensierter Phase schlagen – schließlich entsprechen die »nackten« Ionen in der Gasphase den immer wieder postulierten aktiven »Single-Site-Katalysatoren« bei der Oberflächenkatalyse.^[62g,92]

Literatur

Wiedergegeben sind nur Belegstellen, aus denen Abbildungen und Schemata zitiert wurden. Die vollständige Literaturliste sowie Förderhinweise und Danksagungen finden sich im Originalartikel a.a.O. <http://www3.interscience.wiley.com/journal/110431525/abstract>

- [5d] Ervin K.M. (2001) Metal-ligand interactions: gas-phase transition metal cluster carbonyls. *International Reviews in Physical Chemistry* 20(2), S. 127-164.
- [9] Blagojevic V., Orlova G., Bohme D.K. (2005) O-Atom Transport Catalysis by Atomic Cations in the Gas Phase: Reduction of N_2O by CO. *Journal of the American Chemical Society* 127(10), S. 3345-55.
- [19] Brönstrup M., Schröder D., Kretzschmar I., Schwarz H., Harvey H.N. (2001) Platinum dioxide cation: Easy to generate experimentally but difficult to describe theoretically. *Journal of the American Chemical Society* 123, S. 142-147.
- [20] Blagojevic V., Jarvis M.J.Y., Flaim E., Koyanagi G.K., Lavrov V.V., Bohme D.K. (2003) Gas-Phase Reduction of Oxides of Nitrogen with CO Catalyzed by Atomic Transition-Metal Cations. *Angewandte Chemie* 115, S. 5073-77.
- [22a] Lavrov V.V., Blagojevic V., Koyanagi G.K., Orlova, G., Bohme, D.K. (2004) Gas-Phase Oxidation and Nitration of First, Second and Third-Row Atomic Cations in Reactions with Nitrous Oxide: Periodicities in Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A* 108, S. 5610-24.
- [26f] Danovich D. und Shaik S. (1997) A Theoretical Study of the Role of Spin-Orbit Coupling in the Oxidative Activation of H-H by FeO^+ . *Journal of the American Chemical Society* 119, S. 1773-86.
- [35] Schröder D., Schwarz H. (1990) Fe^+ -catalyzed gas-phase oxidation of ethane by N_2O . *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 29, S. 1431-1433.
- [43] Schröder D., Schwarz H. (2001) Reactivity Concepts for Oxidation Catalysis: Spin and Stoichiometry Problems in Dioxygen Activation. In: *Essays in Contemporary Chemistry. From Molecular Structure towards Biology* (hrsg. v. G. Quinkert und M. V. Kisakürek). Zürich (Verlag Helvetica Chimica Acta), S. 131-156.
- [48] Stöckigt D., Schwarz H. (1995) Catalytic gas-phase oxidation of ole-

- fins mediated by $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ and a comparison of $\text{Fe}(\text{L})^+$ complexes (L = benzene, pyridine, naphthalene). *Liebigs Annalen* 1995, S. 429-431.
- [64] Wesendrup R., Schwarz H. (1997) Catalytic Benzene Formation in the Gas-Phase Reactions of MC_4H_4^+ (M = Ru, Rh) with C_2H_2 . *Organometallics* 16, S. 461-466.
- [70] Wesendrup R., Schröder D., Schwarz H. (1994) Design and realization of a catalytic cycle for the Pt^+ mediated oxidation of methane by molecular oxygen in the gas phase. *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 33, S. 1174-76.
- [72] Brönstrup M., Schröder D., Schwarz H. (1999) Platinum-Mediated Coupling of Methane and Small Nucleophiles (H_2O , PH_3 , H_2S , CH_3NH_2) as a Model for C-N, C-O, C-P, and C-S Bond Formation in the Gas Phase. *Organometallics* 18, S. 1939-48.
- [73] Buckner S.W., Gord J.R., Freiser B.S. (1988) Gas-phase chemistry of transition metal-imido and -nitrene ion complexes. Oxidative addition of nitrogen-hydrogen bonds in ammonia and transfer of NH from a metal center to an alkene. *Journal of the American Chemical Society* 110, S. 6606-12.
- [85b] Wallace W.T., Whetten R.L. (2002) Coadsorption of CO and O_2 on Selected Gold Clusters: Evidence for Efficient Room-Temperature CO_2 Generation. *Journal of the American Chemical Society* 124, S. 7499-7505.
- [85c] Socaciu L.D., Hagen J., Bernhardt T.M., Wöste L., Heiz U., Häkkinen H., Landman U. (2003) Catalytic CO Oxidation by Free Au_2^- : Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* 125, S. 10437-45.
- [87] Waters T.R., O'Hair A.J., Wedd A.G. (2003) Catalytic Gas Phase Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Journal of the American Chemical Society* 125, S. 3384-96.

Peter Fratzl

Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials?¹

Nature provides a wide range of materials with different functions and which may serve as a source of bio-inspiration for the materials scientist. The article takes the point of view that a successful translation of these ideas into the technical world requires more than the observation of nature. A thorough analysis of structure-function relations in natural tissues must precede the engineering of new bio-inspired materials. There are, indeed, many opportunities for lessons from the biological world: on growth and functional adaptation, about hierarchical structuring, on damage repair and self-healing. Biomimetic materials research is becoming a rapidly growing and enormously promising field. Serendipitous discovery from the observation of nature will be gradually replaced by a systematic approach involving the study of natural tissues in materials laboratories, the application of engineering principles to the further development of bio-inspired ideas and the generation of specific databases.

Biological materials constitute most of the body of plants and animals around us. They allow cells to function, eyes to capture and interpret light, plants to stand up to the light and animals to move or fly. This multitude of solutions has always inspired mankind to make materials and devices, which simplify many of our day-to-day functions. Biological structures are a constant source of inspiration for solving a variety of technical challenges in architecture (Kemp 2004), aerodynamics and mechanical engineering (Nachtigall 1998), as well as in materials science (Jeronimidis & Atkins 1995). Natural materials consist

- 1 Peter Fratzl: Biomimetic materials research: What can we really learn from nature's structural materials? *Journal of the Royal Society Interface* 4 (15), S. 637-642. Reproduced with permission. Abbildungsunterschriften stützen sich auf die Presseinformationen des Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam vom 7.7.05, 10.11.06 und 10.5.07.

of relatively few constituent elements, which are used to synthesize a variety of polymers and minerals. On the contrary, human history is characterized by the use of many more elements. This led to the invention of materials with special properties, which are not used by nature. The ages of copper, bronze and iron were later followed by the industrial revolution based on steel and the information age based on silicon semiconductors. All these technical materials require high temperatures for fabrication and biological organisms have no access to them. Nevertheless, nature has developed – with comparatively poor base substances – a range of materials with remarkable functional properties. The key is a complex, often hierarchical, structuring of the natural materials (Lakes 1993; Tirrell 1994; Jeronimidis & Atkins 1995; Currey 2005), which results from the fact that natural materials grow according to a recipe stored in the genes, rather than being fabricated according to an exact design (Tabelle 1).

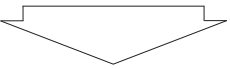
Biomaterialien	Technische Materialien
Wenige Elemente dominieren: C, N, O, H, Ca, P, S, Si, ...	Große Vielfalt an Elementen: Fe, Cr, Ni, Al, Si, C, N, O, ...
Wachstum durch biologisch kontrollierte Selbstorganisation	Herstellung aus Schmelze, Pulver, Lösungen etc. (exaktes Design)
	
Hierarchische Struktur → Multifunktionalität	Form des Bauteils und Mikrostrukturierung des Materials
Funktionelle Adaptation: adaptives Wachstum	Materialauswahl
Lebenslange Anpassung (durch Training)	Sicheres Design unter Berücksichtigung maximal möglicher Lasten sowie Materialermüdung
Heilung und Selbstreparaturmechanismen	

Tabelle 1: Biologische und technische Materialien unterscheiden sich durch die Auswahl an Rohstoffen und durch den Herstellungsprozess (oberer Abschnitt). Daher wird ihre Funktionalität auf unterschiedliche Art und Weise sichergestellt (Abschnitt unter dem Pfeil).

How can we learn from nature?

The design strategies of biological materials are not immediately applicable to the design of new engineering materials, since there are some remarkable differences between the strategies common in engineering and those used by nature (Tabelle 1). The first major difference is in the range of choice of elements, which is far greater for the engineer. Elements such as iron, chromium and nickel are very rare in biological tissues and certainly not used in metallic form, as would be the case for steel. Iron is found in red blood cells, for instance, as an ion bound to the protein haemoglobin and its function is certainly not mechanical but rather to bind oxygen. Most of the structural materials used by nature are polymers or composites of polymers and ceramic particles. Such materials would generally not be the first choice of an engineer to build strong and long-lasting mechanical structures. Nevertheless, nature uses them to build trees and skeletons. The second major difference is the way in which materials are made. While the engineer selects a material to fabricate a part according to an exact design, nature goes the opposite way and grows both the material and the whole organism (a plant or an animal) using the principles of (biologically controlled) self-assembly. This provides control over the structure of the material at all levels of hierarchy and is certainly a key to the successful use of polymers and composites as structural materials.

Bio-inspiration is not just a consequence of an observation of naturally occurring structures. The reason is that nature has a multitude of boundary conditions which we do not know *a priori* and which might all be important for the development of the structure observed. Therefore, we need to keep our eyes open and must be able to solve a particular problem set. Both the biological structure and the set of problems the structure is designed to solve can bio-inspire us. For example, if we consider the structure of our own femoral head to be a solution for a mechanical optimization problem (as hypothesized in the so-called Wolff law; Wolff 1892; Frost 2005), questions still remain like which mechanical property has been optimized (stiffness, toughness and defect tolerance) and what the possible influence of other boundary conditions is. It is well known that bone is also the body's ion reservoir and serves the calcium homeostasis. Rik Huiskes (2000) phrased the question, ›If bone is the answer, what is the question?‹. It is quite true that the structures we observe are probably good solu-

tions found by a long adaptation process during evolution. Unfortunately, we do not exactly know which problem has been solved. It may be just to provide a strong material and also to meet some quite different biological constraints. This implies that we may not succeed if we follow without modifications the solutions found by nature as optimal for a certain unknown requirement. So, we have to carefully study the biological system and understand the structure–function relationship of the biological material in the context of its physical and biological constraints. Careful investigation of a biological system serving as the model is necessary for biomimetic materials research.

Growth and functional adaptation

Growth is a process that can be influenced by the external conditions including temperature, mechanical loading, and supply of light, water or nutrition. A living organism must necessarily possess the ability of adaptation to external needs, while possible external influences on a technical system must be typically anticipated in its design, often leading to considerable ›over-design‹ (Tabelle 1).

This aspect of functional adaptation is particularly fascinating for the materials scientist, since several undiscovered solutions of nature can serve as sources of inspiration. The subject was pioneered by D’Arcy Wentworth Thompson whose classical book in 1919 (with a second volume in 1942) ›On Growth and Form‹ was republished several times later (Thompson D’Arcy W 1992). This early text mostly relates the ›form‹ (or shape) of biological objects to their function. Even earlier, the relationships between anatomy (i.e. structure) and function of living systems had been explored by Leonardo da Vinci (1952) and Galileo Galilei (2005). The latter is often considered the father of biomechanics. Among his many other discoveries, he recognized that the shape of an animal’s bones are to some extent adapted to its weight. Long bones of larger animals typically have a smaller aspect ratio (Abb. 1). Galileo’s explanation is a simple scaling argument, based on the fact that the weight of an animal scales with the third power of its linear dimension, while the structural strength of its bones scales with its cross-section, i.e. the square of the linear dimension. Hence, the aspect ratio of long bones has to decrease with the body weight of the animal.

This is also a good example of functional adaptation. Different strat-

egies in designing a material result from the two paradigms of ›growth‹ and ›fabrication‹ (Tabelle 1). In the case of engineering materials, a machine part is designed and then the material is selected according to knowledge and experience regarding the functional requirements, taking into account possible changes in those requirements during service (e.g. typical or maximum loads) and fatigue (and other lifetime issues) of the material. In any case, the strategy is static, as the design is made in the beginning and must satisfy all needs during the lifetime. The fact that natural materials are growing rather than being fabricated leads to the possibility of a dynamic strategy: it is not the exact design of the organ that is stored in the genes, but rather a recipe to build it. This means that the final result is rather obtained by an algorithm than by the replication of a design. The advantage of this approach is that it allows flexibility at all levels. First, it permits adaptation to the function, while the body is growing. For example, a branch growing in the direction of the wind may grow differently than that in the opposite direction, without any change in the genetic code. Second, it allows the growth of hierarchical materials, where the microstructure at each position of the part is adapted to the local needs (Jeronimidis 2000). This is linked to the idea of robustness: nature has evolved structures that are capable of surviving/withstanding/adapting to a range of different environments, while man-made materials are generally less flexible in their use.

Adaptive growth has also been analysed in the book by Mattheck and Kubler, more specifically focusing on trees (Thompson D'Arcy W 1992; Mattheck & Kubler 1995), with the specific aim to extract useful engineering principles from the observation of natural structures. Adapting the form (of a whole part or organ, such as a branch or a vertebra) is the first aspect of functional adaptation. A second possibility, which relates more directly to materials science, is the functional adaptation of the microstructure of the material itself (such as the wood in the branch or the bone in the vertebra). This dual need for optimization of the part's form and the material's microstructure is well known for any engineering problem. However, in natural materials, shape and microstructure become intimately related due to their common origin, which is the growth of the organ. This aspect has been discussed in detail by Jeronimidis in his introductory chapters to a book on ›Structural Biological Materials‹ (Jeronimidis 2000). Growth implies that ›form‹ and ›microstructure‹ are created in the same proc-

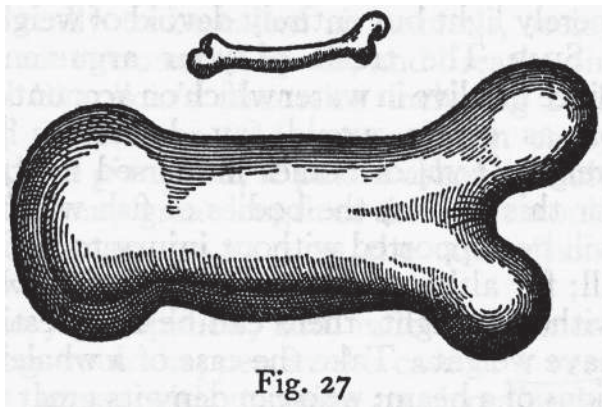


Abbildung 1: Galileo Galileis vergleichende Beschreibung von Knochen kleiner und großer Tiere. Galileo fand heraus, dass die Röhrenknochen größerer Tiere üblicherweise ein geringeres Verhältnis von Länge und Durchmesser haben als diejenigen kleinerer Tiere. Seine Erklärung beruht auf der Tatsache, dass das Gewicht eines Tieres mit der dritten Potenz der linearen Ausdehnung wächst, während die Tragfähigkeit eines Knochens mit seinem Querschnitt wächst, d. h. lediglich mit dem Quadrat der linearen Ausdehnung. Die Form des Knochens ist eine Anpassung an das Gewicht des Tieres.

ess, but in a stepwise manner. The shape of a branch is created by the assembly of molecules to cells, and of cells to wood with a specific shape. Hence, at every size level, the branch is both form and material: the structure becomes hierarchical.

Hierarchical structuring

Hierarchical structuring is one of the consequences of the growth process of organs. Examples for hierarchical biological materials are bone (Rho et al. 1998; Weiner and Wagner 1998; Fratzl et al. 2004b; Peterlik et al. 2006), trees (Barnett & Jeronimidis 2003; Hoffmann et al. 2003; Keckes et al. 2003; Milwich et al. 2006), seashells (Kamat et al. 2000), spider silk (Vollrath & Knight 2001), the attachment systems of geckos (Arzt et al. 2003), superhydrophobic surfaces (Lotus effect; Barthlott & Neinhuis 1997; Neinhuis & Barthlott 1997; Furstner et al. 2005), optical microstructures (Aizenberg et al. 2001; Vukusic & Sam-

bles 2003), the exoskeleton of arthropods (Raabe et al. 2005, 2006) or the skeleton of glass sponges (Aizenberg et al. 2005).

Abbildung 2 shows an example of the hierarchical structure of the skeleton of the *Euplectella* glass sponge. Hierarchical structuring allows the construction of large and complex organs based on much smaller, often very similar, building blocks. Examples of such building blocks are collagen fibrils in bone which have units with a few hundred nanometre thickness and can be assembled to a variety of bones with very different functions (Weiner & Wagner 1998; Currey 2002; Fratzl et al. 2004b). Moreover, hierarchical structuring allows the adaptation and optimization of the material at each level of hierarchy to yield outstanding performance. For example, the extraordinary toughness of bone is due to the combined action of structural elements at the nanometre (Gao et al. 2003; Gupta et al. 2006b) and the micrometre levels (Peterlik et al. 2006). Clearly, hierarchical structuring provides a major opportunity for bio-inspired materials synthesis and adaptation of properties for specific functions (Tirrell 1994). Functionally graded materials are examples of materials with hierarchical structure. New functions may be obtained just by structuring a given material, instead of choosing a new material providing the desired function. One example for this strategy is composite materials that are omnipresent in nature. They feature lamellar structures, such as in seashells (Kamat et al. 2000; Tang et al. 2003; Fantner et al. 2006) or glass spicules (Aizenberg et al. 2005; Woesz et al. 2006), or fibrous structures, such as in bone (Weiner & Wagner 1998; Currey 2002; Peterlik et al. 2006) or wood (Barnett & Jeronimidis 2003; Hoffmann et al. 2003; Keckes et al. 2003). These structures carry many similarities with man-made fibre glass and ceramic laminates and it is highly remarkable that totally different strategies have converged at similar solutions in them. Moreover, interfaces play a crucial role in hierarchical composite materials. Joining elements by gluing (Smith et al. 1999; Tang et al. 2003; Fratzl et al. 2004a; Gupta et al. 2006a) is one aspect, while control of the synthesis of components, such as crystals, is another. For a while, this topic has been addressed in the research field of biomineralization (Mann 2001). Hierarchical hybrid materials can also provide movement and motility (Abb. 3). Muscles and connective tissues are integrated to form a complex materials system which is motor and supporting structure at the same time. This may inspire materials scientists to invent new concepts for active biomimetic materials (Elbaum et al. 2007, Sidorenko et al. 2007).

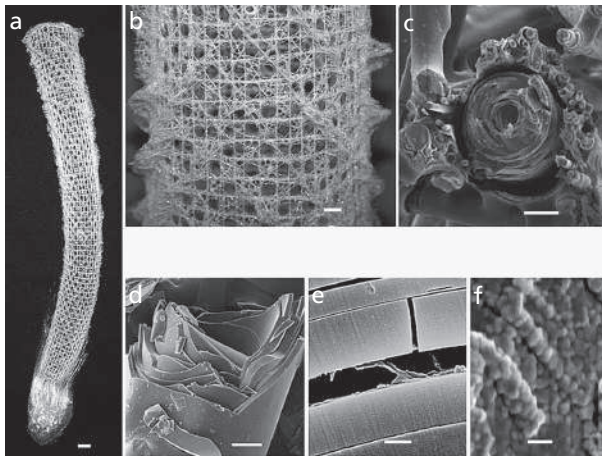


Abbildung 2: Skelett des Glasschwamms *Euplectella* sp. Der in Meerestiefen von 40 bis zu 5.000 Metern lebende Schwamm besitzt ein käfigartiges gläsernes Skelett. Wissenschaftler der Bell Labs (USA), der Universität Kalifornien und des Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam haben herausgefunden, warum diese Konstruktion aus Bio-Glasfasern praktisch unzerbrechlich ist. Die natürliche Bauweise ist ein Lehrbuchbeispiel, wie sich mit spröden Materialien, z. B. Glas, bruchfeste Strukturen erzeugen lassen. Einzelne dieser Prinzipien sind in der Werkstoffwissenschaft, in der Mechanik und in der Architektur längst bekannt und werden genutzt.

- a Das Skelett selbst besteht aus Glasfasern. Die Fasern sind über viele Größenordnungen – vom Nanometer- bis zum Zentimeterbereich – und insgesamt sieben hierarchische Ebenen optimal miteinander verknüpft. Die letzte hierarchische Ebene ist die geschwungene Form des bruchfesten Käfigs, der sich nach unten verjüngt. Dort ist der Schwamm durch dünne Glasfäden im Meeresboden locker verankert.
- b Die Struktur des Käfigs ähnelt einer Fachwerkkonstruktion, bei der die Stäbe vertikal, horizontal und diagonal angeordnet und zu einem lockeren Netz verwoben sind (Ebene 5). Deren genaue Analyse zeigt, dass die diagonalen Verstrebungen gerade ausreichen, um das Fachwerk gegen Scherung zu versteifen. Zusätzlich ist die Struktur durch spiralförmige Rippen verstärkt, um ein Quetschen der Käfigstruktur zu erschweren (Ebene 6).
- c Bündel aus einer Vielzahl von Glasfasern unterschiedlicher Dicke sind mit Glaszement zu starken Konstruktionsstäben verbunden (Ebene 4).
- d Die Glasfasern sind aus konzentrisch angeordneten Glasschichten mit wenigen Mikrometern Dicke aufgebaut (Ebene 3).
- e Die Glaslamellen (Ebene 2) sind untereinander durch eine hauchdünne Klebeschicht aus organischer Matrix verbunden. Der Faseraufbau in Form eines Mikrolaminats ist ganz wesentlich für die Verringerung der Sprö-

digkeit des Glases. Risse und Kratzer, wie sie zum Beispiel durch die Zangen von Garnelen hervorgerufen werden können, führen nicht so leicht zum Bruch wie bei massivem Glas, denn Risse werden an den organischen Zwischenschichten abgelenkt und so an der Ausbreitung gehindert.

- f Das Glas selbst entsteht offenbar durch das Aneinanderfügen von Silikat-Nanopartikeln, wie sich durch Ätzungen zeigen ließ (Ebene 1).

Damage repair and healing

Clearly, one of the most remarkable properties of biological materials is their capacity of self-repair. There are very different strategies associated with self-repair. At the smallest scale, there is the concept of sacrificial bonds between molecules that break and reform dynamically (Fantner et al. 2006). Bond breaking and reforming was found, for example, to occur upon deformation of wood (Keckes et al. 2003) and bone (Thompson et al. 2001; Fantner et al. 2005; Gupta et al. 2006a,b). This provides, in fact, the possibility for plastic deformation (without creating permanent damage) as in many metals and alloys. At higher levels, many organisms have the capability to remodel the material. In bone, for example (Abb. 4), specialized cells (osteoclasts) are permanently removing material, while other cells (osteoblasts) are depositing new tissue. This cyclic replacement of the bone material has at least two consequences: first, it allows a continuous structural adaptation to changing external conditions and, second, damaged material may be removed and replaced by new tissue (Currey 2002; Fratzl et al. 2004b; Fratzl 2008). In technical terms, this would mean that a sensor/actuator system is put in place to replace damaged material wherever needed. For example, a change in environmental conditions can be (partly) compensated by adapting the form and microstructure to the new conditions: the growth direction of a tree after a slight landslide (Mattheck & Kubler 1995, 1998) is an apt example. Finally, nature also can heal a fractured or critically damaged tissue. In most cases, wound healing is not a one-to-one replacement of a given tissue, but it rather starts with the formation of an intermediate tissue (based on a response to inflammation), followed by a scar tissue. An exception to this is bone tissue, which is able to regenerate completely and where the intermediate tissue (the callus) is eventually replaced by a material of the original type (Carter & Beaupre 2001). The science of self-healing materials is still in its complete infancy (White et al. 2001), but represents a major opportunity for biomimetic materials research.

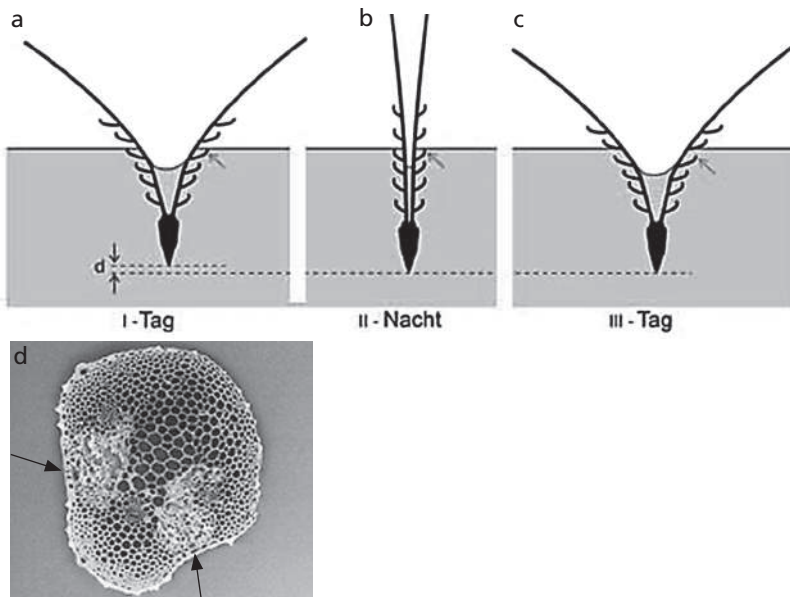


Abbildung 3: Ein Samen des Wilden Weizens bewegt sich mit Schwimmbewegungen von der Mutterpflanze weg und bohrt sich mit dieser Bewegung auch in die Erde. Die zwei antennenartigen Fortsätze des Weizenkorns, die Grannen, sind Steuer und Motor in einem. Zuerst steuern sie ein reifes Korn mit der Spitze abwärts zu Boden, indem sie die Saat im Fallen richtig ausbalancieren. Steckt das Korn dann in der Erde, verwandeln es die beiden Borsen in einen Bohrer und treiben es in die Krume. Dabei strampeln sie ähnlich wie die Hinterbeine eines Frosches, wenn auch viel langsamer. Die Kraft dazu gibt ihnen die Luft, die an den natürlichen Standorten des Wilden Weizens tagsüber trocken und nachts feucht ist.

- a Während des trockenen Tages krümmen sich die Grannen nach außen.
- b In der feuchten Nacht biegen sie sich dagegen zueinander. Die Seite der Granne, die sie ihrer Partnergranne zuwendet, reagiert anders auf Feuchtigkeit als ihre Außenseite. Das liegt an der Konstruktion der Zellulosefasern, den Fibrillen. An der Innenseite der Granne sind die Zellulosefibrillen ausschließlich parallel zur Granne angeordnet, im unteren Teil der Außenseite dagegen beliebig orientiert. Wird es feucht, schwellen alle Fibrillen nur in ihrer Breite an. Das heißt aber: Die Innenseite quillt nur seitlich auf, da dort alle Fasern in Längsrichtung verlaufen. Die Außenseite streckt sich dagegen auch in die Länge, da etliche Fasern senkrecht zur Granne liegen. Durch die Streckung der Außenseite richtet sich die ganze Granne auf. Die Basis der Granne funktioniert so wie ein Muskel, der sie beugt und streckt.
- c »Muskeln« alleine reichen nicht aus, um Körner in die Erde zu schieben. Feine Härchen auf der Außenseite der Grannen (Pfeile) wirken wie Wi-

derhaken, was auch deutlich zu spüren ist, wenn wir Grannen durch unsere Hände gleiten lassen: Vom Korn weg gestrichen, laufen sie geschmeidig über die Haut, zum Korn hin ist der Widerstand der Härchen spürbar. Diese Härchen verhindern, dass sich die Grannen aus der Erde herauschieben, wenn sie sich nachts strecken. So wird das Korn Nacht für Nacht ein bisschen tiefer in die Erde geschoben.

Der Wilde Weizen nutzt diesen Mechanismus auch, um sich zu verbreiten. Die Grannen treiben den Samen mit ihren Schwimmbewegungen nicht nur in die Erde hinein, sondern bewegen ihn auch über die Bodenoberfläche vorwärts.

Nach dem Mechanismus der Grannen wurden in der Forschungsgruppe bereits einfache Maschinen und Muskeln gebaut, die Veränderungen der Luftfeuchtigkeit in Bewegung umsetzen.

- d Anordnung der Zellulosefibrillen im »Muskel« der Grannen. Im Querschnitt sind die zwei ungeordneten Bereiche an der Außenseite gut zu erkennen (Pfeile).

Systematic biomimetic approach

As mentioned already, biomimetic materials research starts with the study of structure–function relationships in biological materials. Based on the strategies found in nature, bio-inspired materials may be developed. However, this approach has to some extent rely on serendipity, depending on what is actually found in the analysis of biological materials. Is it possible to make the biomimetic approach more systematic?

An example of this kind has been studied by Julian Vincent (2005). He analysed how the cuticle of arthropods were designed to cope with IR and UV irradiation, as well as with demands for sensory transmission, movement, etc., and proved that the similarity of the cuticle design with known technology is only approximately 20 %, suggesting that engineering can actually learn from this structure. Most interestingly, the multifunctionality of the cuticle is achieved by controlling the local properties of the material rather than by changing its overall parameters (which would be the technical solution).

Another systematic approach is to store biomimetic solutions, once they are uncovered in the analysis of biological materials, into large databases, where they can then be retrieved by engineers in search of technical solutions. Such databases have previously been developed for materials selection (Ashby 2003) in technical design and have more recently been extended to the selection of both materials and processes

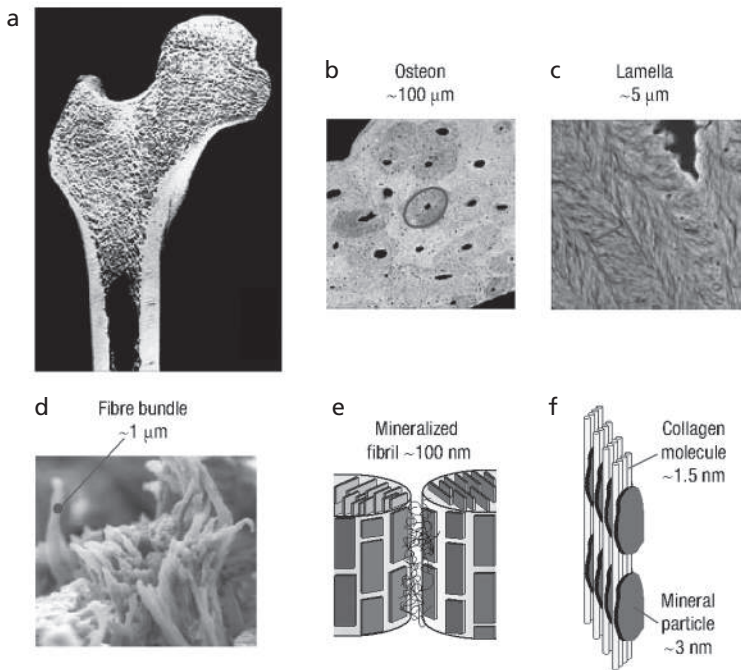


Abbildung 4: Hierarchische Struktur des menschlichen Oberschenkelknochens.

Knochen müssen ausreichend starr sein, damit sie nicht unter dem Körpergewicht einknicken. Wie Knetmasse können sie aber auch genug Energie schlucken, um nicht schon wie Keramik bei einem relativ harmlosen Sturz zu splitteren. Dass der Knochen Eigenschaften von Knetmasse und Keramik vereinigt, verdankt er seinem Aufbau. Er besteht zur Hälfte aus dem dehnbaren, faserigen Protein Kollagen und zur anderen Hälfte aus dem spröden Mineral Apatit (Bildnachweis: Fratzl 2008).

- a** Menschlicher Oberschenkelknochen.
- b** Ein Osteon, die vorletzte hierarchische Ebene des Knochenaufbaus. Die eingezeichnete Ellipse zeigt die ungefähre Ausdehnung eines Osteons an und entspricht einer Zementlinie.
- c** Lamelle.
- d** Faserbündel. Erst die Struktur der organischen und anorganischen Bestandteile im Nano- und Mikrometerbereich macht den Knochen stabil und bruchsticher.
- e** Mineralisierte Faser. Mineralplättchen und Kollagenfasern bilden zunächst Fibrillen, d. h. Fasern, die ihrerseits in einer extrazellulären Matrix lagern. Diese lässt sich leichter deformieren als die einzelnen Fasern. Fadenknäuel symbolisieren die extrem verformbare Klebeschicht zwischen den Fibrillen.

- f Apatitpartikel und Kollagenmoleküle. Die weichen organischen Bestandteile schlucken hohen Druck, so dass die kleinsten Bauteile, winzige Apatitplättchen, davon nur noch weniger als ein Sechstel spüren. Die Mineralplättchen selber sind starr und spröde und würden schon bei relativ kleinen Belastungen brechen. Die weichen Schichten aus Kollagenfasern zwischen ihnen lassen sich dagegen gut verformen.

Über die hierarchische Deformation hinaus haben die Wissenschaftler einen zweiten Grund gefunden, warum Knochen so stabil sind: Auch die Apatitkristalle selbst halten wesentlich größeren Druck aus, als die Eigenschaften des Minerals erwarten lassen. Das liegt an der geringen Größe der Plättchen, die nur wenige Nanometer messen. Da sich solche kleinen Partikel anders verhalten als Kristalle im Mikrometermaßstab, halten sie zwei- bis dreimal höhere Kräfte aus, ehe sie brechen. Auf Grund der geringen Größe der Partikel bilden sich nicht so schnell Risse. Dieser verstärkende Effekt war bislang nur aus den Materialwissenschaften bekannt.

(Ashby et al. 2004). Initial attempts have been made to establish a system into which all known biomimetic solutions can be placed, classified in terms of function (Vincent & Mann 2002; Vincent et al. 2006). Such tools will become extremely valuable for the development of bio-inspired materials and processes. Finally, the verification of biological mechanisms by manufacture can lead to an iterative process between biology and engineering, in which the understanding gained from engineering may be fed back into biology. This mostly unexplored pathway offers the possibility that engineers can also contribute to biological sciences (Csete & Doyle 2002; Vincent 2003).

Conclusion

Biomimetic materials research (sometimes also coined as material bi-onics or bio-inspired materials research), an old field, has now begun to develop very dynamically. One of the reasons is the growing interaction between biological and materials sciences. Indeed, bio-inspiration does not result from the observation of natural structures alone, but requires a thorough investigation of structure–function relationships in biological materials. Nature has evolved a number of strategies to create outstanding functional properties with comparatively cheap base materials. This is achieved by hierarchical structuring, adaptive growth instead of fabrication, and constant remodelling and healing.

Biomimetic materials research creates numerous opportunities for devising new strategies to create multifunctional materials by hierarchical assembly, for the clever use of interfaces and the development of active or self-healing materials. Interdisciplinary teams will develop a portfolio of bio-inspired processes for obtaining new function by structuring and assembling of known elements. This will also require new approaches to the dissemination of knowledge, such as databases sorting materials and processes by function rather than by composition.

The author is grateful to many colleagues with whom he had the privilege to interact and collaborate over the years and whose work is partially referenced in this article. In particular, he would like to thank Yves Bréchet (Grenoble, France) for many intensive discussions on the subject of this paper.

Selected References are listed below. The complete reference list is available from the original source (doi:10.1098/rsif.2007.0218).
<http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/4/15/637.abstract>

Literatur

- Aizenberg J., Weaver J.C., Thanawala M.S., Sundar V.C., Morse D.E., Fratzl P. (2005) Skeleton of *Euplectella* sp.: structural hierarchy from the nanoscale to the macroscale. *Science* 309, S. 275-278.
- Elbaum R., Zaltzman L., Burgert I., Fratzl P. (2007) The Role of Wheat Awns in the Seed Dispersal Unit. *Science* 316, S. 884-886.
- Fratzl P., Gupta H.S., Paschalis E.P., Roschger P. (2004) Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. *Journal of Materials Chemistry* 14, S. 2115-23.
- Fratzl P., Weinkamer R. (2007) Nature's hierarchical materials. *Progress in Materials Science* 52, S. 1263-1334.
- Fratzl P. (2008) When the cracks begin to show (2008) *Nature Materials* 7, S. 610-612.
- Galilei, G. (1638) *Discorsi e dimostrazioni matematiche*, intorno à due nuove scienze 213, Leiden (Louis Elsevier).
- Gao H.J., Ji B., Jäger I.L., Arzt E., Fratzl P. (2003) Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature. *Proceedings of the National Academy of Science of the USA* 103, S. 5597-5600.
- Gupta H.S., Seto J., Wagermaier W., Zaslansky P., Boesecke P., Fratzl

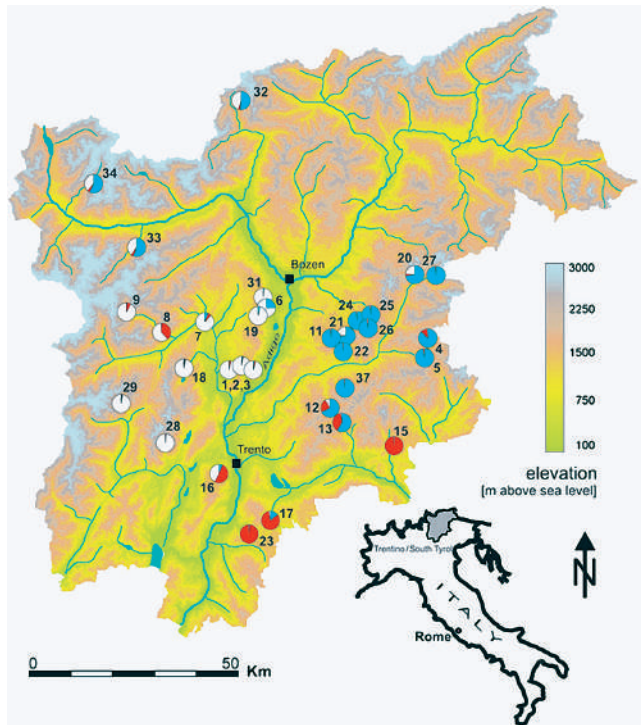
- P. (2006) Cooperative deformation of mineral and collagen in bone at the nanoscale. Proceedings of the National Academy of Science of the USA 103, S. 17741-46.
- Jäger I. and Fratzl P. (2000) Mineralized collagen fibrils: A mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles. Biophysical Journal 79, S. 1737-46.
- Keckes J., Burgert I., Frühmann K., Müller M., Kölln K., Hamilton M., Burghammer M., Roth S.V., Stanzl-Tschegg S., Fratzl P. (2003) Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. Nature Materials 2, S. 810-814.
- Nachtigall W. (1998) Bionik – Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Berlin (Springer).
- Sidorenko A., Krupenkin T., Taylor A., Fratzl P., Aizenberg J. (2007) Reversible switching of hydrogel-actuated nanostructures into complex micropatterns. Science 315, S. 487-490.
- Peterlik H., Roschger P., Klaushofer K., Fratzl P. (2006) From brittle to ductile fracture of bone. Nature Materials 5, S. 52-55.
- Weaver J.C., Aizenberg J., Fantner G.E., Kisailus D., Woesz A., Allen P., Fields K., Porter M.J., Zok F.W., Hansma P.K., Fratzl P., Morse D.E. (2007) Hierarchical assembly of the siliceous skeletal lattice of the hexactinellid sponge *Euplectella aspergillum*. Journal of Structural Biology 158(1), S. 93-106.



Farbabbildung 1: Manfred Eigen, Nobelpreisträger für Chemie, ist Schirmherr des XLAB Science Festivals (Bildnachweis: Theodoro da Silva).



Farbabbildung 2: Gratulationen für einen Jubilar. Das XLAB Science Festival 2007 begann mit einer Feier anlässlich des 40-jährigen Jubiläums der Nobelpreisverleihung an Manfred Eigen im Jahr 1967 (Bildnachweis: Ronald Schmidt).



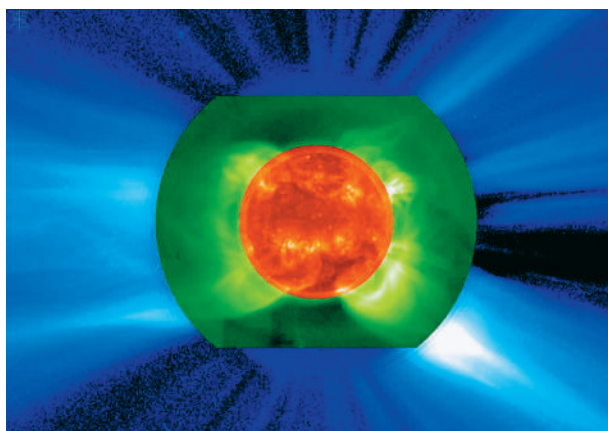
Farbabbildung 3: Die verschiedenen Populationen von *Melampyrum sylvaticum* sind durch verschiedenfarbige Kreise repräsentiert, die die regionale Diversität darstellen. Die andersfarbigen Segmente stellen den Anteil des LDD (*Long Distance gene Dispersal*) dar. (Biodiversität, S. 50)



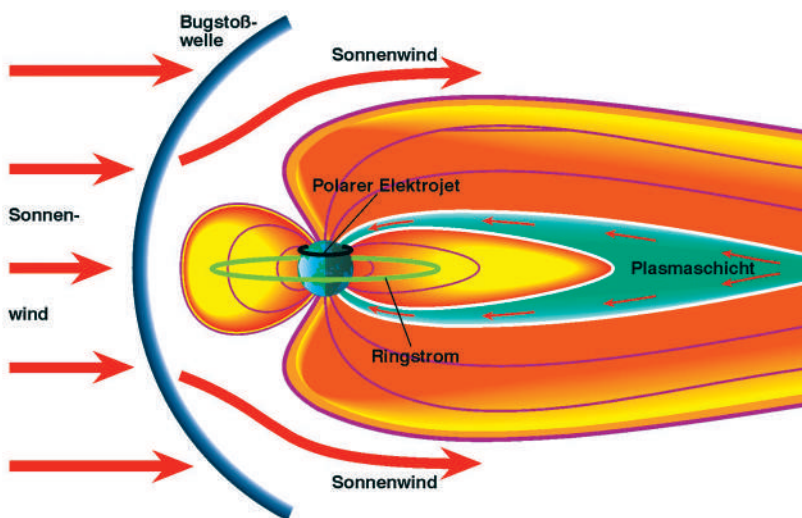
Farbabbildung 4: Von links nach rechts sind der Wildtyp von *Melampyrum sylvaticum*, die weiß blühende Mutante und *M. saxosum* zu sehen. (Biodiversität, S. 50)



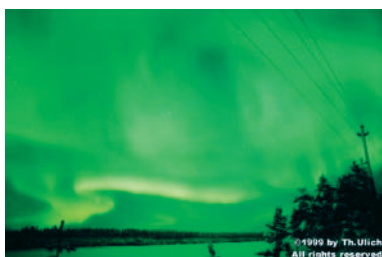
Farbabbildung 5: Einige Blüten und Kelche von Nachtschattengewächsen (Solanaceae). Blasenkelche oder *Inflated Calyx Syndrome* (ICS) von *Physalis* (1. Zeile, Pfeil) und *Withania* (3. Zeile, Pfeil links); blattartige Kelchblätter von *Calibrachoa* (3. Zeile Pfeil rechts); Kelchplatte von *Atropa* (4. Zeile, Pfeil links) Kelchtüte von *Hyoscyamus* (4. Zeile, Pfeil rechts). (Biodiversität, S. 50)



Farbabbildung 6: Ausgedehnte Sonnenkorona, aufgenommen von drei Teleskopen auf SoHO. Rot: Die Sonnenscheibe im Licht der EUV-Linie bei 19,5 Nanometer, aufgenommen mit dem *EUV-Imaging Telescope* (EIT). Grün: Die innere Korona im Licht der grünen Koronalinie bei 530,3 Nanometer, aufgenommen mit dem Spiegelkoronographen LASCO-C1. Blau: die äußere Korona, aufgenommen in weißem Licht mit dem Koronographen LASCO-C2. (Sonnenwind und Weltraumwetter, S. 66, Bildnachweis a.a.O.)



Farbabbildung 7: Die Magnetosphäre der Erde im Längsschnitt. Der vorbeiströmende Sonnenwind treibt komplizierte Stromsysteme im Innern der Magnetosphäre an, z. B. polarer Elektrojet und Ringstrom. Dabei werden Elektronen aus der Plasmaschicht entlang der Feldlinien zur Erde hin in polnahe Gebiete geleitet (kleine rote Pfeile), wo sie das Polarlicht auslösen. Die Magnetosphäre wird durch den anströmenden Sonnenwind geformt; ihr Schweif (rechts) flattert dabei weit in den Raum hinaus (Bildnachweis: MPS). (Sonnenwind und Weltraumwetter, S. 66)



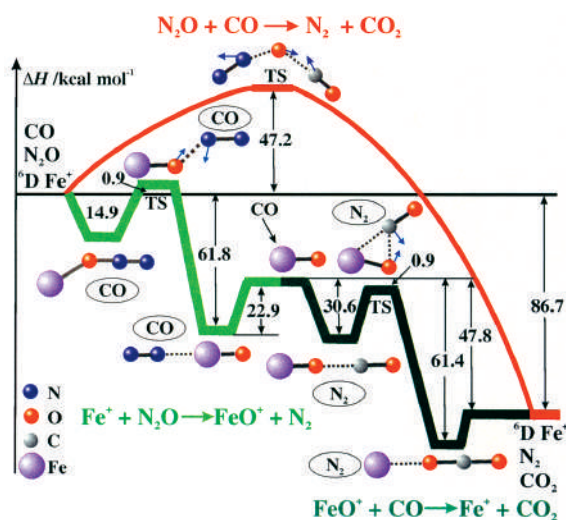
Farbabbildung 8 a und b: Polarlicht. Links: Ein grünes Polarlicht erfüllt den ganzen Himmel über Nordfinnland. Die grüne Farbe, die für das Polarlicht hoher geografischer Breiten charakteristisch ist, kommt zustande, wenn Sauerstoffatome von den in die Atmosphäre einfallenden Elektronen getroffen werden (Bildnachweis: Thomas Ulich). Rechts: Dieses spektakuläre Polarlicht erschien im Oktober 2003 über den Drei Zinnen in den Südtiroler Dolomiten. In mittleren geografischen Breiten ist die vorherrschende Farbe des Polarlichts rot und violett. (Sonnenwind und Weltraumwetter, S. 66)



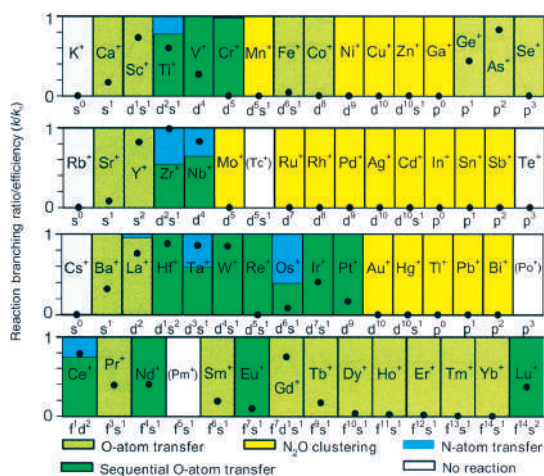
Farbabbildung 9: Beim XLAB Science Festival 2007 bestaunen Schülerinnen und Schüler die sechsbeinigen »Mitarbeiter«, die Christian C. Voigt zu seinem Vortrag mitgebracht hat (Bildnachweis: Ronald Schmidt). (Moderne Wildtierforschung, S. 87)



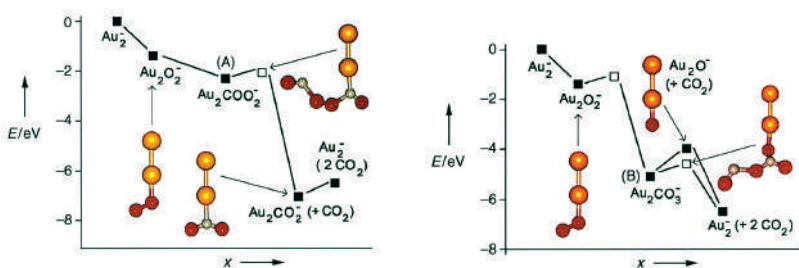
Farbabbildung 10: Diese südamerikanische blutsaugende Wanze kann zur schonenden Blutentnahme bei Wildtieren eingesetzt werden und so die Effizienz von Zuchtprogrammen bedrohter Tierarten steigern (Bildnachweis: Ronald Schmidt). (Moderne Wildtierforschung, S. 87)



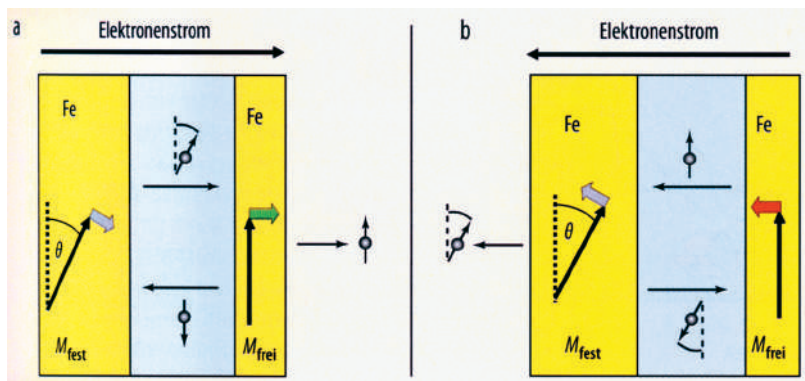
Farbabbildung 11: Potentialkurve für die Reduktion von N₂O durch CO in Abwesenheit und in Gegenwart von atomarem Fe⁺(⁶D). (Gasphasenkatalyse mit Ionen, S. 109, vollständige Bildunterschrift und Bildnachweis a.a.O)



Farbabbildung 12: Periodische Änderung der Reaktionseffizienz k/k_c (volle Kreise) für die Reaktion atomarer Kationen mit N₂O mit k = gemessene Reaktionsgeschwindigkeit und k_c = berechnete Stoßfrequenz. Außerdem dargestellt sind die beobachteten Reaktionswege sowie die elektronischen Grundzustandskonfigurationen der atomaren Kationen (Gasphasenkatalyse mit Ionen, S. 109, vollständige Bildunterschrift und Bildnachweis a.a.O)



Farbabbildung 13 a und b: Vollständiger Katalysezyklus der Verbrennung von Kohlenstoffmonoxid (CO) an einem Gold (Au_2)-Nanocluster bei niedrigen Temperaturen durch den Eley-Rideal (ER)-Mechanismus: Energetische Profile, Reaktionsbarrieren (offene Quadrate) und Übergangsstrukturen (Au gelb, C grau, O rot). Links: Reaktion mit der metastabilen Peroxyformiat-Zwischenstufe $\text{Au}_2\text{COO}_2^-$ (A). Rechts: Reaktion mit dem metastabilen Digoldcarbonat Au_2CO_3^- (B) durch Insertion in die O-O-Bindung und thermische Dissoziation (oben) oder ER-Reaktion (unten). (Gasphasenkatalyse mit Ionen, S. 109, vollständige Bildunterschriften und Bildnachweis a.a.O)



Farbabbildung 14: Beim strominduzierten Schalten (hier unter der Annahme positiver Spinpolarisation, $\alpha > 1$) fließen Elektronen von der hartmagnetischen Schicht zur weichmagnetischen (a) und umgekehrt (b). Elektronen, die in Elektronenstromrichtung fließen, sind parallel polarisiert, reflektierte Elektronen antiparallel. Wenn die Elektronen sich der Magnetisierungsrichtung anpassen, bewirken sie ein Drehmoment auf die Magnetisierung und drehen diese. (Riesenmagnetowiderstandseffekt, S. 186)



Farbabbildung 15 a und b: Kopfpollination. Links: Ein Erdbienen-Männchen der Art *Andrena nigroaenea* führt eine Pseudokopulation mit einer Blüte der Sexualtäusch-Orchidee *Ophrys sphegodes* durch. Dabei bleibt Pollen am Kopf des Bienenmännchens haften und wird beim Besuch weiterer Blüten auf deren Narben transferiert, wodurch die Bestäubung erfolgt. Rechts: Dolchwespen-Männchen der Art *Campsocolia ciliata* auf einer Blüte von *Ophrys speculum*. (Chemical Mimikry, S. 202)



Farbabbildung 16: Ein Weibchen der Deutschen Wespe besucht den Blütenstand der auf Wespen als Bestäuber spezialisierten Orchidee *Epipactis helleborine*. (Chemical Mimikry, S. 202)

Onur Güntürkün

Gehirn und Geschlecht¹

Wir sind unser Gehirn. Alles was wir denken, fühlen, planen und erinnern, unsere geheimsten Wünsche und unsere offenen Erklärungen, unsere Eigenarten, Meinungen und Handlungsweisen – sie alle sind identisch mit der strukturierten Aktivität von Milliarden Nervenzellen unseres Gehirns. Dieses gewaltige System vielfach miteinander verwobener Neurone ist die morphologische Entsprechung unseres momentanen Ichs. Die Feinstruktur unseres Gehirns und somit unsere Identität ändert sich jeden Augenblick ein kleines bisschen durch den ununterbrochenen Strom von Wahrnehmungen und Handlungen, die ihre Spuren in den synaptischen Kontakten zwischen unseren Nervenzellen hinterlassen. Und so wird auch dieser Beitrag das Gehirn seiner Leser verändern und sich in der Sphäre ihrer Gedanken festsetzen.

Wenn wir unser Gehirn sind, dann müssen Geschlechtsunterschiede des Denkens und Handelns auf geschlechtsabhängige Differenzen in der anatomischen und funktionellen Organisation des Gehirns zurückgeführt werden können. Solche anatomischen Unterschiede zwischen den Geschlechtern nennt man Sexualdimorphismen. Wahrscheinlich etablieren sich diese Sexualdimorphismen in der frühen Entwicklungsphase des Nervensystems unter dem Einfluss von Sexualhormonen. Diesen prägenden Effekt von Steroiden nennt man »organisierend«. Früher glaubte man, dass die dabei entstehenden neuroanatomischen Geschlechtsunterschiede so subtil sind, dass man sie mit einfachen neuroanatomischen Mitteln nicht sehen kann. Ferner nahm man an, dass nach dem Abschluss der Hirnentwicklung Sexualhormone nur noch zuvor etablierte Schaltkreise aktivieren oder dämpfen können (diesen Funktionsmechanismus von Steroiden bei Erwachsenen nennt man »aktivierend«), aber nicht mehr in der Lage sind, die Hirnanatomie zu verändern. Die meisten dieser Annahmen haben sich als falsch herausgestellt, da Sexualhormone ein Leben lang die Morphologie des Gehirns verändern können und somit die Unterscheidung zwischen

1 Der vorliegende Beitrag ist eine Überarbeitung des Artikels »Funktionelle Hirnorganisation und Geschlecht« (Güntürkün und Hausmann 2007).

»organisierend« und »aktivierend« kaum noch Sinn macht. Trotzdem gebraucht man noch beide Begriffe, sieht sie aber als fließende Übergänge. Auch die Ansicht, dass Sexualdimorphismen extrem subtil sind, wurde verworfen. Mittlerweile wurden Geschlechtsunterschiede des Gehirns entdeckt, die sogar mit einer einfachen Lupe sichtbar gemacht werden können. Von diesen Entdeckungen wird nun die Rede sein.

Strukturelle und funktionelle Sexualdimorphismen des Gehirns sollen im Folgenden auf drei Ebenen abgehandelt werden. Die erste ist der Neocortex. Es ist wahrscheinlich, dass kognitive Geschlechtsunterschiede durch diese kortikalen Differenzen entstehen. Die zweite ist die Amygdala, die die Verarbeitung von Emotionen leistet. Geschlechtsunterschiede in der Struktur der Amygdala hängen wahrscheinlich mit den Unterschieden zusammen, mit denen Männer und Frauen emotionale Erinnerungen speichern und auf angeborene Reizkonstellationen reagieren. Die dritte Ebene bilden Geschlechtsunterschiede der cerebralen Asymmetrien, die wahrscheinlich einen Teil der Unterschiede in den kognitiven Strategien und Leistungen zwischen Männern und Frauen bedingen.

Der Neocortex

Studien zu Gehirngrößenunterschieden zwischen Männern und Frauen haben eine lange Tradition und wurden früher mit einfachen Methoden durchgeführt, bei denen man das Volumen des Gehirns vermaß. Aus dieser Zeit stammt die Beobachtung, dass Männer ein größeres und schwereres Gehirn haben als Frauen. Spätere Studien erkannten, dass Hirn- und Körpergröße zusammenhängen. Der Hirngrößenunterschied zwischen den Geschlechtern könnte also eine simple Folge des Körpergrößenunterschieds sein. Hirngröße und Hirngewicht sind allerdings ein grobes und letztendlich nichtssagendes Maß. Ein sinnvoller Geschlechtsvergleich sollte stattdessen die Feinstruktur des Gehirns quantitativ erfassen. Dies ist allerdings nicht einfach.

Es ist praktisch unmöglich, die Anzahl der Neurone im menschlichen Gehirn zu zählen. Allein der menschliche Neocortex besitzt mehr als 20 Milliarden Nervenzellen. Die Anzahl der Körnerzellen im Kleinhirn liegt sogar bei rund 110 Milliarden. Ihr Auszählen würde selbst für ein einziges Gehirn Jahrtausende erfordern. Man muss also Proben entnehmen und von der Auszählung dieser Proben auf das Gesamtge-

hirn schließen. Solche Verfahren zeigen, dass der weibliche Neocortex durchschnittlich 19,3 und der männliche 22,8 Milliarden Nervenzellen beherbergt. Dies ist ein Unterschied von 16 %. Im Alterszeitraum von 20 bis 70 Jahren verlieren beide Geschlechter ungefähr 10 % neocorticale Neurone, also ca. 85.000 pro Tag. Die neocorticale Zellzahl und Körpergröße korrelieren mit $r = 0,39$. Wird diese Korrelation für das Geschlecht korrigiert, sinkt sie auf $r = 0,10$ und ist nicht mehr signifikant. Das Geschlecht ist der bedeutendste Prädiktor für Hirngröße und diese beiden Variablen korrelieren mit 0,47. Der Geschlechtsunterschied in der Neuronenzahl des Neocortex ist somit ein Faktum, das nicht durch das größere Körpergewicht von Männern erklärt werden kann, sondern unabhängig davon besteht (Pakkenberg und Gundersen 1997) (Abb. 1).

Bildgebende Verfahren konnten in den letzten Jahren weitere Evidenzen für Geschlechtsunterschiede in der Hirnorganisation zusammentragen. Hierbei wurde nachgewiesen, dass im Kleinhirn keine Geschlechtsunterschiede hinsichtlich der Größe gefunden werden können (Carne et al. 2006). Das bedeutet, dass das männliche Gehirn nicht insgesamt größer ist, sondern nur bezüglich seiner Hirnrinde einen Vorteil aufweist. Obwohl Frauen einen etwas höheren Anteil von grauer zu weißer Substanz haben, sind die absoluten Werte sowohl für die graue Substanz als auch für das Gesamtvolumen des Neocortex bei Männern höher (Lemaitre et al. 2005). Zwar haben Frauen ein komplexeres Faltungsmuster im superiofrontalen und parietalen Cortex, aber dieses Faktum besagt nur etwas über die dreidimensionale Anordnung des Cortex und nichts über seine Volumenmaße (Luders et al. 2004). Aus diesen Resultaten ergeben sich zwei verschiedene Fragen. Erstens: Welche Faktoren erzeugen diese neocorticalen Sexualdimorphismen? Und zweitens: Welche funktionellen Konsequenzen haben sie?

Geschlechtsunterschiede in der Größe des Neocortexes sind schon wenige Jahre nach der Geburt nachweisbar (Luders et al. 2004). Das bedeutet, dass die geschlechtsabhängige Differenzierung der Hirnrinde entweder direkt genetisch kodiert wird oder indirekt über die pränatalen männlichen oder weiblichen Sexualhormone entsteht. Tatsächlich ist die corticale Dichte gonadaler Rezeptoren vor der Geburt sehr hoch. Zudem entfalten Sexualhormone während der frühen Hirnentwicklung unumkehrbare Wirkungen auf die Hirnmorphologie. Außerdem zeigen sich anatomische Sexualdimorphismen vor allem in Hirnregionen, in denen die Dichte der Androgenrezeptoren sehr hoch ist. All

dies macht es wahrscheinlich, dass Geschlechtsunterschiede in der Hirnorganisation durch die pränatale Wirkung von Sexualhormonen bedingt sind (Kawata 1995).

Das Hirnvolumen korreliert positiv mit der Anzahl neocorticaler Neurone und mit Intelligenz, aber nicht mit dem sozioökonomischen Status der Person. Sowohl der Zusammenhang zwischen Hirnvolumen und Geschlecht als auch der zwischen Hirnvolumen und Intelligenz sind signifikant. Kann man dann auch einen Zusammenhang zwischen Geschlecht und Intelligenz erwarten? Es gibt keine überzeugenden Evidenzen für diesen Zusammenhang (Mackintosh 1998). Bei einigen Testverfahren gibt es minimale Vorteile für Männer, bei anderen für Frauen. Allerdings werden bei vielen Intelligenztests diejenigen Subkomponenten entfernt, die starke Geschlechtsunterschiede erzeugen, um einen geschlechtsneutralen IQ-Wert zu erhalten. Auch andere Testinstrumente liefern nur für wenige kognitive Domänen, wie z. B. räumliche Vorstellungen, Belege für einen nennenswerten und konsistenten Vorteil von Männern. Dem stehen konsistente weibliche Vorteile in einigen Bereichen wie Wahrnehmungsgeschwindigkeit und Sprachfähigkeit gegenüber (Hyde 2005). Die Diskrepanz zwischen den ausgeprägten Geschlechtsunterschieden in der Neuroanatomie und den kleinen Differenzen in der Kognition belegt, wie erfolglos wir momentan in der Ableitung funktioneller Schlussfolgerungen aus anatomischen Fakten sind. Wir stehen leider noch ganz am Anfang des Verständnisses der funktionellen Architektur unseres Gehirns.

Die Amygdala

Die Amygdala ist ein aus vielen Substrukturen zusammengesetzter Bereich des limbischen Systems, welches sowohl mit der Verarbeitung emotionaler Prozesse als auch mit der emotionsabhängigen Konsolidierung von Gedächtnisinhalten in Zusammenhang steht (Abb. 1). Bei Männern ist das Volumen der Amygdala relativ zum Gesamtvolumen des Gehirns größer als bei Frauen. Im Folgenden soll zuerst die Rolle der Amygdala bei der Reaktion auf Pheromone besprochen werden. Anschließend soll ihre Bedeutung bei der geschlechtsspezifischen Gedächtnismodulation dargestellt werden.

Die Zellen der Amygdala verarbeiten bei Nagetieren, wie z. B. Ratten und Hamstern, Informationen über Pheromone, die ihnen das Vome-

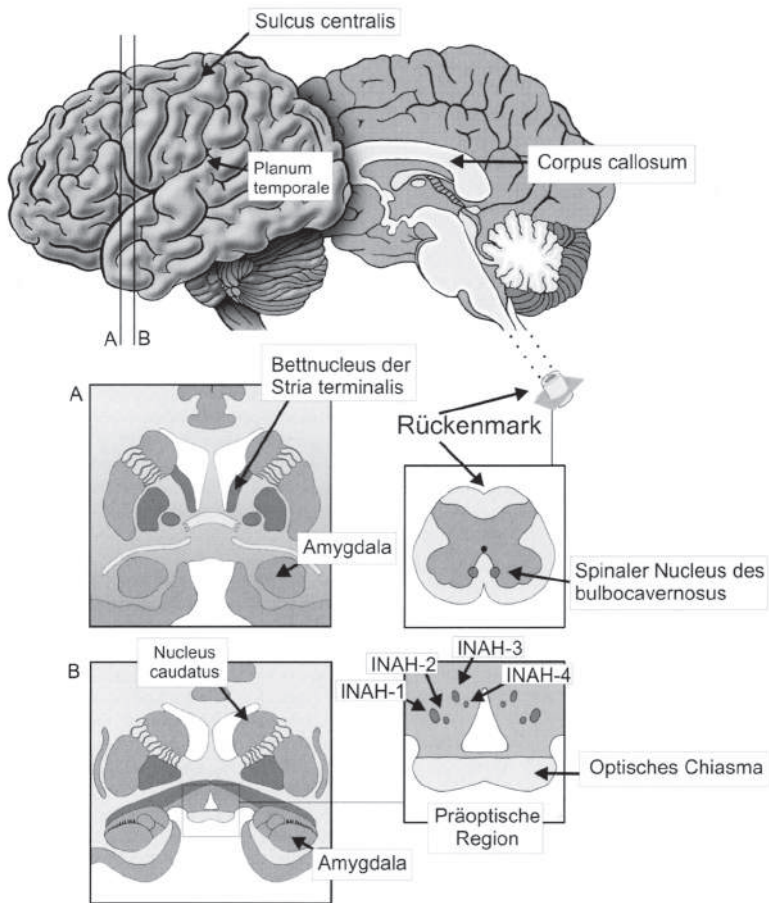


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Hirnregionen, bei denen sich Geschlechtsunterschiede nachweisen lassen. Oben sind zwei Hirnhälften dargestellt, wobei die linke in seitlicher und die rechte in medialer Ansicht vorliegt. Der Pfeil auf das *Planum temporale* verweist eigentlich auf den *Sulcus lateralis* auf dem das *Planum temporale* aufliegt (hier nicht sichtbar). Die mit A und B gekennzeichneten Striche geben zwei Frontalschnittebenen wieder, bei denen unten ein kleiner Ausschnitt in Vorderansicht gezeigt wird. Die Schnittebene B wird rechts unten noch weiter vergrößert, um die Details der präoptischen Region zu zeigen. Die im Text besprochenen Strukturen sind der Neocortex und die in den Ausschnitten A und B sichtbare Amygdala.

ronasalorgan (VNO) liefert. Pheromone sind biochemische Substanzen, die innerhalb einer Art für die soziale Kommunikation verwendet werden. Das Riechen von Pheromonen kann das sexuelle Interesse zwischen Männchen und Weibchen wecken oder auch zwischen Männchen Aggressionshandlungen auslösen. Pheromone werden durch das VNO an der Basis der Nasenöffnung wahrgenommen. Das VNO projiziert u. a. in die Amygdala. Bei Menschen ist die Situation merkwürdig: Unser VNO scheint nicht mehr funktionstüchtig zu sein und trotzdem reagieren wir auf bestimmte Geruchsreize mit angeborenen Handlungsweisen. Gleichzeitig sind die Regionen der Amygdala, die bei Nagern Informationen aus dem VNO erhalten, sowohl bei Nagern als auch bei uns Menschen sexualdimorph. Wie kommt das?

Das menschliche VNO findet sich noch bei den meisten Individuen, hat aber keine Verbindungen mehr zum Gehirn. Genetische Studien zeigen, dass Vorfahren der Altweltaffen, aus denen sich dann später Menschenaffen und auch der Mensch entwickelten, vor ca. 23 Millionen Jahren die Fähigkeit verloren, Pheromone im VNO zu verarbeiten (Zhang & Webb 2003). Fast zeitgleich entwickelten sich bei Altweltaffen das trichromatische Farbsehen (und somit die Möglichkeit, die Farbe Rot wahrzunehmen) sowie die stark durchbluteten genitalen Schwellungen während der geschlechtsbereiten Tage bei Weibchen, die von Männchen als Aufforderung wahrgenommen werden. Wahrscheinlich durchliefen unsere Vorfahren eine Veränderung, an deren Ende nicht mehr olfaktorische, sondern visuelle sexuelle Signale verwendet wurden. Das VNO verlor seine Bedeutung und ist heute bei Erwachsenen nicht mehr sexualdimorph, obwohl es während der fötalen Entwicklung noch Geschlechtsunterschiede aufweist.

Und trotzdem reagieren wir auf einige Pheromone. Pheromone aus dem Achselschweiß von Frauen sind z. B. in der Lage, den Zyklus von Frauen zu synchronisieren (McClintock 1984). Pheromone aus dem männlichen Achselschweiß führen bei Frauen und männlichen Homosexuellen zu Aktivierungen in hypothalamischen Regionen, die mit Sexualverhalten in Zusammenhang stehen (Savic et al. 2005). Heterosexuelle Männer zeigen keine entsprechenden Aktivierungen. Das bedeutet, dass wir evtl. auch ohne ein funktionstüchtiges VNO Pheromone ähnlich verarbeiten wie Nager. Wahrscheinlich hat unser primäres olfaktorisches System im Laufe der Evolution die Fähigkeit erworben, Pheromone zu verarbeiten. Dadurch blieben unsere geschlechtstypischen Reaktionen auf sexuelle Duftstoffe erhalten, wurden nun aber

nicht mehr vom VNO, sondern von unserem olfaktorischen System verarbeitet. Dieses System projiziert u. a. in unsere Amygdala und könnte dort die geschlechtstypischen Handlungen anstoßen. Tatsächlich entwickelt sich der Sexualdimorphismus der Amygdala mit größeren rechtsseitigen Volumina bei Männern während der Pubertät unter dem Einfluss von Testosteron (Neufang et al. 2009). Das bedeutet, dass sich erst in unserer zweiten Lebensdekade die amygdalären Sexualdimorphismen entwickeln, die wahrscheinlich einen Teil der Geschlechtsunterschiede in emotionalen Prozessen bedingen.

Die Amygdala spielt auch bei der Modulation der Gedächtnisbildung durch emotionale Reize eine wichtige Rolle. Emotionale Erregungen wie z. B. beim Betrachten einer schrecklichen Filmszene führen zur Aktivierung der Amygdala. Diese wiederum moduliert andere Hirnstrukturen, welche an der Bildung von Gedächtnisspuren zu dieser Filmszene beteiligt sind. Die amygdaläre Beeinflussung des Gedächtnisses spielt nur bei der Gedächtnisbildung und nicht beim Abruf eine Rolle. Wie dies geschieht, konnte zu einem großen Teil im Tierexperiment geklärt werden.

In Stresssituationen wird Adrenalin freigesetzt und verstärkt die Erinnerung an diese Begebenheit (McGaugh 1983). Die gedächtnisfördernde Wirkung von Adrenalin scheint durch die Amygdala vermittelt zu sein, da die elektrische Reizung der Amygdala die Gedächtniskonsolidierung verändert und diese Wirkung durch periphere Adrenalinvergabe nach dem Lernen moduliert wird. Läsionen der Amygdala verhindern diesen gedächtnisfördernden Effekt der Adrenalinvergabe. Da Adrenalin nur marginal die Blut-Hirn-Schranke passiert, müssen die im peripheren Nervensystem vermittelten Wirkungen von Adrenalin zentral die Amygdala erreichen. Tatsächlich moduliert Adrenalin die peripheren Anteile des Vagusnervs. Dieser projiziert u. a. auf den *Nucleus solitarius* des Hirnstamms, der wiederum mit noradrenergen Fasern in die Amygdala projiziert. Die Wirkung dieser noradrenergen Projektion kann durch den β -adrenergen Antagonisten Propranolol beeinflusst werden. Wenn direkt nach einer Lernsituation Propranolol in die Amygdala injiziert wird, entfällt die gedächtnisfördernde Wirkung der Adrenalinvergabe. Demnach moduliert die Nebennierenrinde über die Adrenalinfreisetzung indirekt die Amygdala. Die Projektionen der Amygdala zum Hippocampus und zum präfrontalen Cortex beeinflussen entsprechend dem Grad der emotionalen Erregung die Konsolidierung der Gedächtnisbildung.

Diese tierexperimentellen Ergebnisse legten die Grundlage für Untersuchungen am Menschen. Cahill et al. (1994) lasen ihren Versuchspersonen zwei Geschichten vor, die mit jeweils zwölf Bildern illustriert waren. Eine der Geschichten war emotional neutral, die andere aufwühlend. Allerdings war die emotionale Geschichte nur in ihrem mittleren Handlungsstrang aufregend, während Anfang und Ende der Handlung neutral waren. Während der Sitzung bekamen die Versuchspersonen entweder Propranolol oder ein Placebo. Eine Woche später erinnerte sich die Placebo-Gruppe besonders an den aufwühlenden Mittelteil der emotionalen Geschichte und weniger an den Anfangs- oder Schlussteil. Die Propranolol-Gruppe zeigte eine reduzierte Erinnerung für den mittleren Teil der emotionalen Geschichte, konnte sich aber an alles andere sehr gut erinnern.

Schauen Versuchspersonen einen emotional aufwühlenden Film an oder betrachten sie abstoßende bzw. sexuell erregende Bilder, kommt es zur Aktivierung der Amygdala. Bei Männern ist diese Aktivierung hauptsächlich rechtsseitig, bei Frauen linksseitig (Cahill et al. 2004). Je größer die rechtsseitige (bei Männern) bzw. die linksseitige (bei Frauen) amygdaläre Aktivierung ist, desto besser können sich die Versuchsperson an die gesehenen Szenen erinnern (Cahill et al. 2001). Aus der Forschung zur Asymmetrie der visuellen Informationsverarbeitung ist bekannt, dass die linke Hemisphäre eine Tendenz zur Analyse lokaler Stimuluskomponenten hat, während rechtshemisphärisch eher globale Musteranteile verarbeitet werden. Die Links-Rechts-Unterschiede der Amygdala-Aktivierung könnten möglicherweise bedeuten, dass Frauen bei emotional erregenden Ereignissen die Tendenz haben, Stimulusdetails zu speichern, während Männer eher allgemeinere Zusammenhänge enkodieren. Cahill und van Stegeren (2003) testeten diese Hypothese, indem sie weiblichen bzw. männlichen Versuchspersonen Propranolol bzw. Placebo verabreichten und sie dann eine emotionale Geschichte hören ließen. Eine Woche später wurden die Versuchspersonen unerwartet auf ihre Erinnerungen befragt. Tatsächlich erinnerten sich in der Propranolol-Bedingung Frauen weniger häufig an periphere Details und Männer seltener an zentrale Elemente.

Zusammengefasst ergibt sich folgendes Szenario: Emotional aufwühlende bzw. stressinduzierende Situationen führen zu einer Freisetzung von Adrenalin in der Nebennierenrinde. Das im Blut zirkulierende Adrenalin aktiviert den *Nervus vagus*, welcher über den *Nucleus solitarius* die Prozesse der Amygdala moduliert. Abhängig vom Grad

der Erregung können die Projektionen der Amygdala in den Hippocampus und das Frontalhirn den Grad der Gedächtniskonsolidierung für das emotionale Ereignis beeinflussen. Indem bei Frauen die amygdaläre Aktivierung primär linksseitig ist, neigen Frauen dazu, die Details eines emotionalen Ereignisses zu behalten. Die rechtsseitige amygdaläre Aktivierung bei Männern führt dagegen eher zu einer Speicherung essenzieller Hauptmerkmale des Ereignisses.

Cerebrale Asymmetrien

Frauen und Männer unterscheiden sich bei einigen verbalen und räumlichen kognitiven Fähigkeiten. Sowohl verbale (primär linkshemisphärische) als auch räumliche (primär rechtshemisphärische) Verarbeitungsprozesse sind lateralisiert. Die Mehrzahl der Untersuchungen weist zudem darauf hin, dass die Lateralisation dieser Funktionen bei Männern stärker ausgeprägt ist als bei Frauen (Voyer 1996). Nach lokalisierten Hirnläsionen zeigen z. B. Männer stärkere verbale Defizite nach linkshemisphärischen Schädigungen und ausgeprägtere visuell-räumliche Defizite nach rechtshemisphärischen Läsionen, während die Defizite für Frauen weniger hemisphärenspezifisch sind. Die Geschlechtsunterschiede bei Untersuchungen an hirngesunden Probanden sind z.T. nicht sehr konsistent, lassen sich aber trotzdem in Metaanalysen nachweisen. Wenn sich Männer und Frauen sowohl in einigen kognitiven Leistungen als auch in der Lateralisation dieser Fähigkeiten unterscheiden, ist es denkbar, dass die Geschlechtsunterschiede in den Asymmetrien und in den kognitiven Leistungen kausal verknüpft sind.

Güntürkün und Hausmann (2003) entwickelten auf Grundlage dieser Überlegungen und tierexperimenteller Evidenzen das Konzept der dualen Kodierung cerebraler Asymmetrien. Es sieht vor, dass Lateralisationen sowohl aus strukturellen Links-Rechts-Unterschieden des Gehirns als auch aus asymmetrischen Interaktionen zwischen den Hemisphären resultieren. Die strukturelle Ebene wird wahrscheinlich in der frühen Ontogenese festgelegt, ist überdauernd und entspricht dem Prinzip der organisierenden Effekte. Einige kritische Regionen für solche strukturellen Asymmetrieunterschiede zwischen Männern und Frauen wurden weiter oben dargestellt. Die asymmetrische Interaktionsebene resultiert dagegen aus dem momentanen commissuralen Austausch zwischen den Hemisphären und kann dynamisch über kurze

Zeitabstände variieren. Tatsächlich gibt es einige Evidenzen für asymmetrische Interaktionen über das *Corpus callosum*. Geschlechtsunterschiede könnten somit sowohl eine strukturelle (statische und überdauernde) als auch eine dynamische (kurzfristig veränderbare) Ebene besitzen. Die dynamische Ebene kann durch die momentane Konzentration von Sexualhormonen moduliert werden und variiert somit, z. B. bei Frauen über den Zyklus. Dieser Zusammenhang soll nun erläutert werden.

Cerebrale Asymmetrien verändern sich bei Frauen über die verschiedenen Phasen des Menstruationszyklus. Allerdings liefern die bisherigen Studien ein recht heterogenes Bild bezüglich der Art und Richtung der Veränderungen. Einige Untersuchungen fanden die größten Hemisphärenasymmetrien während der Zyklusphasen mit hohen Steroidhormonkonzentrationen um den 20. bis 22. Tag der Regel (midluteale Phase). In anderen Aufgaben erscheint dagegen zur gleichen Zyklusphase keine Asymmetrie vorzuherrschen. Andere Studien finden die stärksten Lateralisationsmuster während der Menses (niedrigstes Hormonniveau von Östradiol und Progesteron). Ein Teil der Widersprüche resultiert aus der Tatsache, dass nur die wenigsten Studien die Hormonkonzentrationen der Frauen zum Testzeitpunkt tatsächlich gemessen haben. Da ein großer Prozentsatz weiblicher Versuchspersonen ein anderes Hormonbild zeigt als aus der Angabe ihres Zyklustages geschlussfolgert, ist die Kontrolle dieser Variablen extrem wichtig.

Die erste Studie, die alle diese Effekte kontrollierte, untersuchte funktionelle cerebrale Asymmetrien bei spontanzyklischen Frauen zur Menses und zur midlutealen Zyklusphase mit sowohl links- (Wortvergleich) als auch rechtshemisphärischen (geometrische Figuren und Gesichterdiskrimination) visuellen Halbfeldaufgaben (Hausmann & Güntürkün 2000). Messungen der Speichel-Steroidhormonkonzentrationen sorgten für die Validierung der Zyklusphasen. Die Ergebnisse der jungen Frauen wurden mit denen von Männern und postmenopausalen Frauen verglichen, die ebenfalls zweimal – mit einem Intertest-Intervall von 14 Tagen – mit diesen Aufgaben getestet wurden. Die spontanzyklischen Frauen zeigten unabhängig von der verwendeten Aufgabe eine reduzierte cerebrale Asymmetrie zur midlutealen Hormonhochphase, wohingegen deutliche Links-Rechts-Unterschiede zur Menses auftraten (Abb. 2).

Männer und postmenopausale Frauen zeigten starke funktionelle cerebrale Asymmetrien, die über beide Messzeitpunkte stabil blieben.

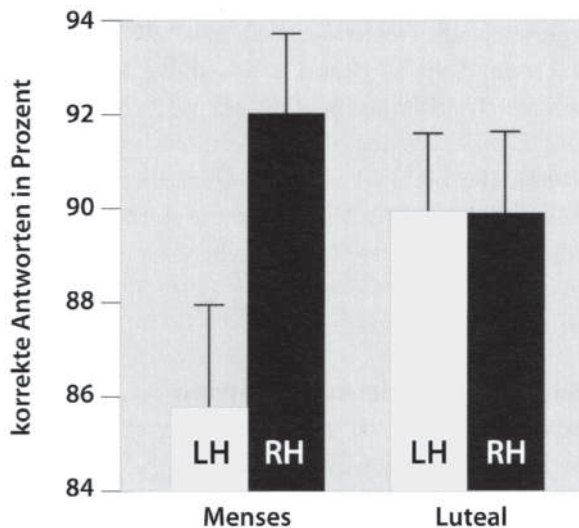


Abbildung 2: Leistung der linken (LH) bzw. rechten Hemisphäre (RH) junger Frauen während der Menses bzw. der lutealen Phase ihres Menstruationszyklusses in einer Figur-Erkennungsaufgabe. Hierbei mussten die Versuchspersonen angeben, ob eine geometrische Figur, die sie sich einige Sekunden anschauten, identisch mit einer zweiten war, die ihnen für Sekundenbruchteile im linken oder rechten visuellen Halbfeld dargeboten wurde. Die rechte Hirnhälfte ist bei solchen Aufgaben überlegen. Dies zeigt sich bei jungen Frauen nur während der Hormonniedrigphase der Menses.

In der Gruppe der spontanzyklischen Frauen korrelierte die Progesteronkonzentration in der figuralen Vergleichsaufgabe signifikant mit der Asymmetriestärke. Je höher die Konzentration von Progesteron bei der einzelnen Probandin war, desto stärker reduzierte sich die funktionelle cerebrale Asymmetrie.

Die meisten Experimente wählen zur Untersuchung der Wirkung von Sexualhormonen auf Asymmetrien ein Querschnittsdesign, bei dem Frauen zu verschiedenen Phasen ihres Zyklus untersucht werden. Hausmann et al. (2002) untersuchten diese Frage in einer Längsschnittstudie, bei der zwölf spontanzyklische Frauen in einem dreitägigen Abstand über einen Zeitraum von sechs Wochen mit den drei bereits genannten visuellen Halbfeld-Aufgaben untersucht wurden. Zu diesen 15 Messzeitpunkten wurden neben den Verhaltensdaten Blutproben von

jeder Probandin erhoben, um die Serumkonzentrationen von Progesteron, Östradiol, Testosteron, LH (luteinisierendes Hormon) und FSH (follikelstimulierendes Hormon) zu ermitteln. Durch dieses Vorgehen gelang eine nahezu perfekte Validierung der Zyklusphasen. Erneut korrelierte Progesteron sowohl im Querschnitt als auch im Längsschnitt negativ mit der Asymmetriestärke in der figuralen Vergleichsaufgabe. Östradiol zeigte dagegen insbesondere im Querschnittsdesign einen gleichgerichteten Effekt auf beide Hemisphären und veränderte dadurch die cerebrale Asymmetrie nicht.

Aus diesen Daten wurde die Hypothese der Progesteron-modulierten interhemisphärischen Interaktion formuliert. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die interhemisphärische Hemmung einen zentralen Mechanismus darstellt, um funktionelle cerebrale Asymmetrien zu generieren bzw. aufrechtzuerhalten. Da die linke und die rechte Hemisphäre parallele und teilweise voneinander unabhängige Prozessoren repräsentieren, werden regulative Hemmmechanismen notwendig, die die *Outputs* der beiden Prozessoren koordinieren, selektieren und integrieren. Die interhemisphärische Inhibition könnte der Mechanismus sein, durch den die Leistung des bilateralen Systems vereint wird.

Die durch das *Corpus callosum* verlaufenden Axone stammen zu 95 % von exzitatorischen glutamatergen Pyramidalneuronen. Trotzdem führt die callosale Erregung durch die sekundäre Aktivierung GABAerger Interneurone durch Pyramidalneurone der kontralateralen Seite zu einer weit verbreiteten Inhibition in der kontralateralen Hemisphäre. Das *Corpus callosum* übt demnach auf die kontralaterale Hirnhälfte keine einfache Exzitation oder Inhibition aus, sondern induziert dort ein kurzes exzitatorisches postsynaptisches Potenzial, dem eine längere Inhibition folgt (Kawaguchi et al. 1992). Unterbricht man pharmakologisch durch einen non-NMDA-Glutamat-Rezeptorblocker den interhemisphärischen Transfer, unterbindet man sowohl die kurze exzitatorische als auch die lange inhibitorische Wirkung. Dieser Effekt könnte sich funktionell in schwächeren cerebralen Asymmetrien ausdrücken.

Physiologische Dosen von Progesteron besitzen ähnliche pharmakologische Eigenschaften (Smith et al. 1987). Daraus lässt sich folgern, dass Progesteron die cortiko-cortikale Transmission reduziert, indem es insbesondere die exzitatorische Antwort der Neurone auf Glutamat unterdrückt. Dieser Effekt könnte während der midlutealen Phase des Menstruationszyklus zu einer funktionellen Entkopplung beider He-

mispären und damit zu einer temporären Reduktion der funktionellen Asymmetrie führen. Obwohl Östradiol im Gegensatz zu Progesteron die neuronale Antwort auf Glutamat um bis zu 86 % erhöht, werden bei der kombinierten Wirkung von Progesteron und Östradiol (ähnlich der midlutealen Phase) die Glutamatrezeptoren so herunterreguliert wie durch Progesteron alleine (Smith et al. 1987).

Hausmann et al. (2006) haben die Annahmen dieser Hypothese einer direkten physiologischen Überprüfung mittels transcranieller Magnetstimulation unterworfen. Hierbei wurde bei 13 Frauen in drei verschiedenen Zyklusphasen der Motorcortex über der Repräsentation des contralateralen Daumens aktiviert. Da die corticale Erregung als Inhibition auch über das *Corpus callosum* auf die homotope contralaterale Seite transferiert wird, lässt sich die transcallosale Hemmung aus der Länge der ipsilateralen »silent period« im Muskelpotenzial des *Musculus interosseus* des Daumens abschätzen. Die Studie zeigte, dass die interhemisphärische Hemmung zyklusabhängig variiert und einen Zusammenhang sowohl mit der Progesteron- als auch der Östradiolkonzentration aufweist.

Bisher wurde primär von Experimenten berichtet, bei denen die funktionell dominante Hirnhälfte kurzfristig die subdominante Seite hemmt, um die Reaktion zu überwachen (Weis et al. 2008). Verwendet man Aufgaben, bei denen die Hirnhälften kooperieren müssen, um eine Lösung zu finden, ändert sich das Bild zum Teil. Eine solche Aufgabe ist z. B. der Banich-Belger-Test, bei dem Versuchspersonen verschiedene Buchstaben sowohl im linken als auch im rechten visuellen Halbfeld zu sehen bekommen. Ihre Aufgabe besteht darin, festzustellen, ob links und rechts der gleiche Buchstabe gezeigt wurde. Die Lösung der Aufgabe erfordert größeren kognitiven Aufwand, wenn die Buchstaben links und rechts in unterschiedlichem Format gezeigt werden (z. B. »a« und »A«). Dann müssen die Hirnhälften kooperieren, um eine Lösung zu finden. Die Ergebnisse sind komplementär zu denen der transcallosalen Hemmung: Die interhemisphärische Kooperation ist am effektivsten während der Hormonhochphase, der lutealen Phase, und am schlechtesten während der Hormonniedrigphase, der Menstruation (Bayer et al. 2008).

Neuere Studien zu aktivierenden Hormoneffekten auf die funktionelle Hemisphärenasymmetrie und die interhemisphärische Interaktion deuten darauf hin, dass auch Östradiol in der Lage ist, die Interaktion zwischen der linken und rechten Hemisphäre zu modulieren

(Hausmann 2005, Holländer et al. 2005). Dies findet sich auch bei Frauen nach der Menopause, die eine Hormonersatztherapie bekommen. Hierbei kommt es zu einer Reduktion der rechtshemisphärischen Leistungsfähigkeit in räumlichen Aufgaben, sodass die funktionellen Asymmetrien in solchen Tests verschwinden (Bayer & Hausmann 2009). Diese aktuellen Befunde könnten dafür sprechen, dass verschiedene Sexualhormone durch ihre spezifischen neuromodulatorischen Eigenschaften unterschiedliche Aspekte der interhemisphärischen Interaktion beeinflussen können. Das Ziel zukünftiger Forschung wird sein, diese spezifischen Hormonwirkungen zu beschreiben und das bisherige Modell zur hormonmodulierten interhemisphärischen Entkopplung zu präzisieren.

Fazit

Männer und Frauen haben zum Teil unterschiedliche Gehirne und diese Sexualdimorphismen finden sich auf verschiedenen Ebenen des Zentralnervensystems. Die Geschlechtsdifferenzen der Amygdala sind wahrscheinlich maßgeblich an den geschlechtstypischen Mechanismen der Pheromonreaktion und der Gedächtnisbildung beteiligt. Für die Geschlechtsunterschiede des Neocortex existiert momentan noch kein klares funktionelles Korrelat, aber wahrscheinlich sind sie, ähnlich wie die cerebralen Asymmetrien, zumindest zum Teil an der Generierung kognitiver Geschlechtsunterschiede beteiligt. Cerebrale Asymmetrien sind wahrscheinlich das kombinierte Ergebnis von strukturellen Asymmetrien und Links-Rechts-Unterschieden in der interhemisphärischen Kommunikation über die Commissuren. Da dieser commissurale Transfer durch die Konzentration von weiblichen Sexualhormonen moduliert wird, verändern sich bei Frauen commissurale Interaktionen und somit Lateralisationen und kognitive Prozesse während des weiblichen Monatszyklus.

Dieser Überblick konzentrierte sich auf die Unterschiede der Gehirne und der kognitiven Funktionen von Frauen und Männern. Dabei könnte beim Leser der Eindruck entstehen, dass Geschlechtsunterschiede insgesamt sehr groß sind und sich in jedem Individuum deutlich nachweisen lassen. Dem ist nicht so. Die Unterschiede zwischen Männern und Frauen finden sich in einigen klar umrissenen Bereichen des Gehirns und des Verhaltens. Und selbst in diesen besonders ge-

schlechtstypischen Domänen sind die Unterschiede innerhalb eines Geschlechts größer als die Unterschiede zwischen den Geschlechtern. Männer und Frauen stammen somit weder vom Mars noch von der Venus, sondern beide von der Erde. Dort durchlief *Homo sapiens* seine Evolution, die uns heutigen Vertretern, Frauen wie Männern, ein großartiges Gehirn mit enormen kognitiven Potenzialen beschert hat. Mit Hilfe dieses Gehirns enträtseln wir mehr und mehr diejenigen Provinzen unserer geistigen Heimat, in denen Männer und Frauen eben dann doch nicht ganz gleich sind.

Literatur

- Bayer U., Kessler N., Güntürkün O., Hausmann M. (2008) Interhemispheric interaction during the menstrual cycle. *Neuropsychologia* 46, S. 2415-22.
- Bayer U., Hausmann M. (2009) Estrogen therapy affects right hemisphere functioning in postmenopausal women. *Hormones and Behavior* 55, S. 228-234.
- Cahill L., Prins B., Weber M., McGaugh J.L. (1994) β -adrenergic activation and memory for emotional events. *Nature* 371, S. 702-704.
- Cahill L., Haier R.J., White N.S., Fallon J., Kilpatrick L., Lawrence C., Potkin S.G., Alkire M.T. (2001) Sex-related difference in amygdala activity during emotionally influenced memory storage. *Neurobiology of Learning and Memory* 75, S. 1-9.
- Cahill L., van Stegeren A. (2003) Sex-related impairment of memory for emotional events with β -adrenergic blockade. *Neurobiology of Learning and Memory* 79, S. 81-88.
- Cahill L., Uncapher M., Kilpatrick L., Alkire M.T., Turner J. (2004) Sex-related hemispheric lateralization of amygdala function in emotionally influenced memory: an fMRI investigation. *Learning and Memory* 11, S. 261-266.
- Carne R.P., Vogrin S., Litewka L., Cook M.J. (2006) Cerebral cortex: an MRI-based study of volume and variance with age and sex. *Journal of Clinical Neuroscience* 13, S. 60-72.
- Güntürkün O., Hausmann M. (2003) The Dual Coding Hypothesis of Human Cerebral Asymmetries. *Journal of the Neurological Sciences* 20, S. 140-150.
- Güntürkün O., Hausmann M. (2007): Funktionelle Hirnorganisation

- und Geschlecht. In: Gehirn und Geschlecht: Neurowissenschaft des kleinen Unterschieds zwischen Mann und Frau. Hrsgg. S. Lautenbacher, O. Güntürkün und M. Hausmann. Heidelberg (Springer), S. 87-104.
- Hausmann M., Güntürkün O. (2000) Steroid fluctuations modify functional cerebral asymmetries: The hypothesis of progesterone-mediated interhemispheric decoupling. *Neuropsychologia* 38, S. 1362-74.
- Hausmann M., Becker C., Gather U., Güntürkün O. (2002) Functional cerebral asymmetries during the menstrual cycle: a cross-sectional and longitudinal analysis. *Neuropsychologia* 40, S. 808-816.
- Hausmann M. (2005) Hemispheric asymmetry in spatial attention across the menstrual cycle. *Neuropsychologia* 43, 1559-67.
- Hausmann M., Tegenthoff M., Sängler J., Janssen F., Güntürkün O., Schwenkreis P. (2006) Transcallosal inhibition across the menstrual cycle: A TMS study. *Clinical Neurophysiology* 117, S. 26-32.
- Holländer A., Hausmann M., Hamm J.P., Corballis M.C. (2005) Sex hormonal modulation of hemispheric asymmetries in the attentional blink. *Journal of the International Neuropsychological Society* 11, S. 263-272.
- Hyde J.S. (2005) The gender similarities hypothesis. *American Psychologist* 60, S. 581-592.
- Kawaguchi Y. (1992) Receptor subtypes involved in callosal-induced postsynaptic potentials in rat frontal agranular cortex *in vitro*. *Experimental Brain Research* 88, S. 33-40.
- Kawata M. (1995) Roles of steroid hormones and their receptors in structural organization in the nervous system. *Neuroscience Research* 24, S. 1-46.
- Lemaitre H., Crivello F., Grassiot B., Alperovitch A., Tzourio C., Mazoyer M.B. (2005) Age- and sex-related effects on the neuroanatomy of healthy elderly. *Neuroimage* 26, S. 900-911.
- Luders E., Narr K.L., Thompson P.M., Rex D.E., Jancke L., Steinmetz H., Toga A.W. (2007) Gender differences in cortical complexity. *Nature Neuroscience* 7, S. 799-800.
- McClintock M.K. (1984) Estrous synchrony: Modulation of ovarian cycle length by female pheromones. *Physiology & Behavior* 32, S. 701-705.
- McGaugh J.L. (1983) Hormonal influences on memory. *Annual Review for Psychology* 34, S. 297-323.

- Mackintosh N.J. (1998) Reply to Lynn. *Journal of Biosocial Science* 30, S. 533-539.
- Neufang S., Specht K., Hausmann M., Güntürkün O., Herpertz-Dahlmann B., Fink G.R., Konrad K. (2009) Sex differences and the impact of steroid hormones on the developing human brain. *Cerebral Cortex* 19, S. 464-473.
- Pakkenberg B., Gundersen H.J.G. (1997) Neocortical Neuron Number in Humans: Effect of Sex and Age. *The Journal of Comparative Neurology* 384, S. 312-320.
- Savic I., Berglund H., Lindström P. (2005) Brain responses to putative pheromones in homosexual men. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 102, S. 7356-61.
- Smith S.S., Waterhouse B.D., Chapin J.K., Woodward D.J. (1987) Progesterone alters GABA and glutamate responsiveness: a possible mechanism for its anxiolytic action. *Brain Research* 400, S. 353-359.
- Voyer D. (1996). On the magnitude of laterality effects and sex differences in functional lateralities. *Laterality* 1, S. 51-83.
- Weis S., Hausmann M., Stoffers B., Vohn R., Kellermann T., Sturm W. (2008) Estradiol modulates functional brain organization during the menstrual cycle: an analysis of interhemispheric inhibition. *The Journal of Neuroscience* 28, S. 13401-410.
- Zhang J., Webb D.M. (2003) Evolutionary deterioration of the vomeronasal pheromone transduction pathway in catarrhine primates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 100, S. 8337-41.

Peter Grünberg

Kopplung macht den Widerstand¹

Spinelektronik in magnetischen
Schichtstrukturen

(Nobelpreis 2007)

Im Zuge der rasanten technologischen Entwicklung rücken Daten auf einer Computer-Festplatte immer enger zusammen. Die immer kleineren und empfindlicheren Schreib- und Leseköpfe machen sich seit rund zehn Jahren den 1988 entdeckten Riesenmagnetowiderstand (*Giant Magnetoresistance*, GMR) zunutze. Darunter versteht man die große Änderung des elektrischen Widerstands eines magnetischen Schichtsystems, die auftritt, wenn die Magnetisierungen der einzelnen Schichten von antiparalleler auf parallele Orientierung gedreht werden. Schon kleine äußere Magnetfelder können die Orientierung verändern und machen GMR-Leseköpfe so empfindlich.

Im Jahre 1922 wiesen Otto Stern und Walther Gerlach – Namensgeber für die höchste Auszeichnung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) für experimentelle Physik – die quantenmechanische Richtungsquantisierung an einem Strahl von Silberatomen im Magnetfeld nach. Das gleiche Phänomen bewirkt, dass die Spins von Leitungselektronen in ferromagnetischen Metallen nur entweder parallel (*up*) oder antiparallel (*down*) zur lokalen Magnetisierung ausgerichtet sein können. Fließt ein Strom, so ist die inelastische Streuung von Elektronen für den elektrischen Widerstand verantwortlich. Wenn sich der Spin bei der Streuung nur selten umdreht (*Spin flip*), besteht der Gesamtstrom gemäß des Mottschen Zweistrommodells im Wesentlichen aus zwei unabhängigen Teilströmen mit den beiden Spinrichtungen, wobei die einzelnen – im Allgemeinen unterschiedlichen – Streuraten die jeweiligen Widerstände $R_{\uparrow}$ und $R_{\downarrow}$ verursachen. Dieses Modell beschreibt erfolgreich den elektronischen Transport in magnetischen Metallen. Mikroskopisch lässt sich das unterschiedliche Verhalten durch

¹ Peter Grünberg: Kopplung macht den Widerstand. Physik Journal 6 (2007). Nr. 8/9. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

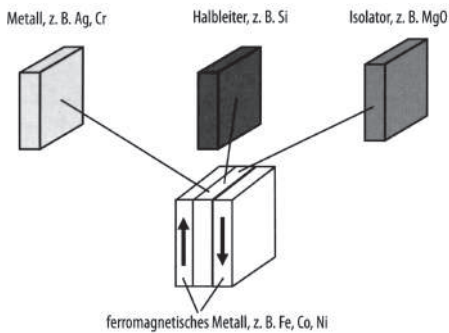


Abbildung 1: Die hier betrachteten Strukturen bestehen aus mindestens zwei ferromagnetischen Schichten mit einer typischen Dicke von rund 10 nm, die durch eine nichtferromagnetische, etwa 1 nm dicke Zwischenschicht getrennt sind.

die magnetische Bandverschiebung begründen, aufgrund derer sich die *Spin up*- und *down*-Zustände an der Fermi-Kante nicht nur durch die Zustandsdichten, sondern auch elektronisch durch die Ladungsverteilung und den Orbitalcharakter unterscheiden.

Der Transport in magnetischen Metallen lässt sich gezielt beeinflussen, indem man die Konzentration und Zusammensetzung der spinabhängigen Streuzentren variiert. Dies erfordert jedoch jedes Mal die Herstellung einer neuen Probe, was zwangsläufig mit einer gewissen Unsicherheit verbunden ist. Einen wesentlich eleganteren Zugang bieten magnetische Schichtstrukturen, in denen die spinabhängige Streuung von der relativen magnetischen Ausrichtung benachbarter Schichten abhängt. Außerdem bieten diese Systeme die Möglichkeit, weitere spinabhängige Prozesse wie die Grenzflächenreflektivität oder den Tunneleffekt zu nutzen, um das Verhalten der Elektronen zu beeinflussen.

Abhängig von den für die Schichtstruktur verwendeten Materialien tauchen verschiedene Effekte auf, wobei wir uns im Folgenden vorwiegend auf Strukturen aus drei Schichten (Trilagen) beschränken (Abb. 1). Für die beiden äußeren ferromagnetischen Schichten verwenden wir ausschließlich 3d-Metalle und deren Legierungen. Beim nicht ferromagnetischen Zwischenschichtmaterial unterscheidet man zwischen Materialien mit Bandlücke (Isolatoren, Halbleiter) und solchen ohne Bandlücke (Metalle).

Als Vorläufer für den Riesenmagnetowiderstandseffekt gilt das Experiment von Jullière zum Tunnelmagnetowiderstand (*Tunnel Magnetoresistance*, TMR).^[1] Dieser ist zu beobachten, wenn in einem Schichtsystem mit einer isolierenden oder halbleitenden Zwischenschicht die Elektronen diese Barriere durchtunneln. Der Tunnelstrom hängt dann von der relativen Orientierung der Magnetisierungsrichtung in den äu-

ßeren ferromagnetischen Schichten ab. Die Stärke des TMR ist gegeben durch $\Delta R/R_p = (R_{ap} - R_p)/R_p$ mit den Tunnelwiderständen R_p für parallele und R_{ap} für antiparallele Magnetisierungsausrichtung. Jullière schlug als Erklärung vor, dass durch die angelegte Spannung auf einer Seite der Barriere unbesetzte Zustände entstehen, in die Elektronen von der anderen Seite unter Erhaltung von Energie und Spin hineintunneln können. Mithilfe der Zustandsdichten lässt sich die Spinpolarisation $P_{\text{bulk}} = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/(N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$ der Leitungselektronen des massiven Materials definieren und damit die Widerstandsänderung ausdrücken: $\Delta R/R_p = 2 P_{\text{bulk}}^2 / (1 - P_{\text{bulk}}^2)$.

Jullières Experiment erhielt zur Zeit seiner Veröffentlichung im Jahr 1975 nicht sehr viel Aufmerksamkeit. Dies hat wohl damit zu tun, dass der beobachtete Effekt nur wenige Prozent betrug und nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten war. Außerdem ist es auch bis heute nicht gelungen, den Effekt mit den von Jullière angegebenen Ge-Barrierendicken von 10 bis 15 nm zu reproduzieren. Die enorme Entwicklung, die seitdem dennoch stattgefunden hat, zeigt sich dadurch, dass mit MgO-Barrieren inzwischen $\Delta R/R_p$ -Werte von rund 500 % bei Raumtemperatur zuverlässig nachgewiesen wurden. Tabelle 1 fasst die für einige Materialkombinationen bisher erreichten Werte zusammen.

Struktur	$U - E_F$ in eV	$\Delta R/R_p$ in %
Co/Ge(10 nm)/Co		16 (4,2 K)
CoFe/ZnS/CoFe	0,580	5 (270 K)
	0,565	10 (6 K)
Fe/GaAs/Fe		1,55 (300 K)
CoFeB/Al ₂ O ₃ /CoFeB		70 (300 K)
CoFeB/MgO/CoFeB		472 (300 K)
		804 (5 K)
CoFe/MgO/CoFe	1,1 ... 1,7	220 (300 K)
		300 (4,2 K)
Fe/MgO/Fe	0,37 ... 0,40	180 (300 K)
Fe/Si/Fe	0,3 ... 0,8	≈ 0

Tabelle 1: Der TMR bei verschiedenen Materialkombinationen.^[7] In Klammern steht die Temperatur, bei der der TMR gemessen wurde. Die Barrierenhöhe $U - E_F$, die dem Abstand der unteren Kante des Leitungsbandes U vom Fermi-Niveau E_F entspricht, ist ein Maß für die isolierenden Eigenschaften der Zwischenschicht.

Eine Beschreibung des TMR-Effektes, die nur auf der Spinpolarisation P_{bulk} der magnetischen Schichten beruht, vernachlässigt jeden möglichen Einfluss der Zwischenschicht. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen wie dem hohen Wert bei MgO-Barrieren, der in der speziellen Bandstruktur von MgO begründet liegt.^[2] Anschaulich ausgedrückt, stellt MgO elektronische Zustände bereit, die eine hohe Spinpolarisation beim Übergang der Elektronen zwischen den ferromagnetischen Schichten bewirken. Die meisten Elektronen tunneln über diesen Kanal und rufen einen großen TMR-Effekt hervor. Um diese Einflüsse zu berücksichtigen, wird P_{bulk} durch eine wirksame effektive Spinpolarisation P_{eff} ersetzt, welche die Eigenschaften der Barriere (z. B. ihre Höhe $U - E_F$) mit einschließt. Später wird die effektive Spinpolarisation noch durch einen Parameter ergänzt, der die Spinasymmetrie der Elektronenstreuung im Volumen sowie an Grenzflächen berücksichtigt.

Kopplung über Zwischenschichten

Neben den Experimenten von Jullière und anderen an Strukturen mit isolierender oder halbleitender Zwischenschicht wurde in den 70er-Jahren die Kopplung über nichtmagnetische metallische Zwischenschichten untersucht. Das so genannte *Pinhole-Coupling* über Löcher in der Zwischenschicht resultiert von Brücken, die die beiden ferromagnetischen Schichten direkt miteinander verbinden. Diese Art der Kopplung lässt sich zwar nur schwer eindeutig identifizieren, sie wurde aber immer wieder für beobachtete ferromagnetische Kopplung verantwortlich gemacht.

Ein wirklicher Durchbruch gelang erst 1986 mit der Entdeckung der Austauschkopplung von Gd- bzw. Dy-Schichten über Y-Zwischenschichten sowie von Fe-Schichten über Cr.^[3,4] Die Austauschkopplung bewirkt, dass die relative Orientierung der Magnetisierung ferromagnetischer Schichten von der Zwischenschichtdicke abhängt. Für eine quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse hat sich die zur Kopplung zugehörige Flächenenergiedichte bewährt.

$$E_{\text{exch}} = -J_1 \cos(\Delta\varphi) = -J_1 \times \frac{M_1 \times M_2}{|M_1 \times M_2|}$$

Hierbei ist $\Delta\varphi$ der Winkel zwischen den Magnetisierungen M_1 und M_2 benachbarter gekoppelter Schichten und J_1 ein phänomenologischer

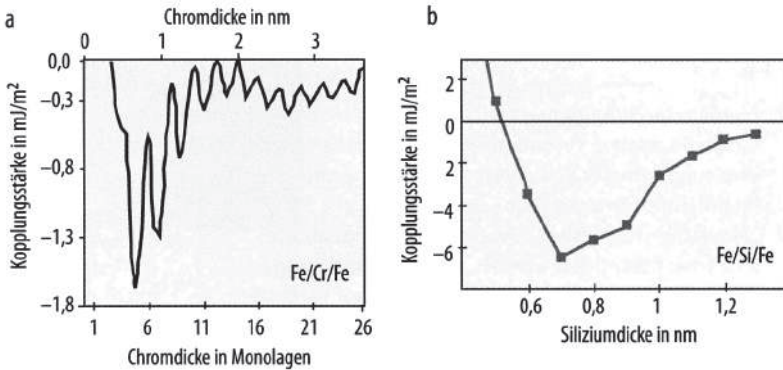


Abbildung 2 a und b: Sowohl für metallische Zwischenschichten (Chrom, a) als auch für halbleitende (Silizium, b) ist die Kopplung negativ, also antiferromagnetisch. Eine metallische Zwischenschicht führt allerdings zu einer oszillierenden Kopplungsstärke als Funktion der Zwischenschichtdicke (a).

Parameter. Zwar wird dieser Ausdruck meist rein empirisch verwendet, er lässt sich aber durch die zugrundeliegende und nach Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida benannte RKKY-Wechselwirkung, die auf der Spinpolarisation der Leitungselektronen beruht, theoretisch begründen.^[5,6] Je nach Dicke der Zwischenschicht führt die RKKY-Wechselwirkung zu einer ferromagnetischen (F) bzw. antiferromagnetischen (AF) Kopplung zwischen den äußeren Schichten. Positive bzw. negative Werte für J_1 beschreiben F- bzw. AF-Kopplung. Für eine genauere Beschreibung ist noch ein in $\cos \Delta\varphi$ quadratischer Term erforderlich, der hier aber nicht weiter betrachtet werden soll.

Aus der Theorie lässt sich ableiten, dass bei metallischen Zwischenschichten – z. B. beim Fe/Cr/Fe-System – die Kopplung als Funktion der Zwischenschichtdicke oszilliert, während sie für isolierende und halbleitende Zwischenschichten exponentiell abfällt. Während oszillierende Kopplung über metallische Zwischenschichten in zahlreichen Fällen nachgewiesen wurde (Abb. 2a), sind für nichtmetallische Zwischenschichten bisher Si und MgO die einzigen Beispiele (Abb. 2b). Die Abnahme des Absolutwertes für Zwischenschichtdicken unterhalb von 0,7 nm in Abbildung 2b kommt vermutlich durch Löcher in der Zwischenschicht und durch ferromagnetische Brücken zustande; für dickere Schichten zeigt sich der erwartete exponentielle Kurvenverlauf.

Überraschenderweise ergab die Messung an Si-Zwischenschichten mit $J_1 \approx -6 \text{ mJ/m}^2$ die bisher größte zuverlässig und reproduzierbar ge-

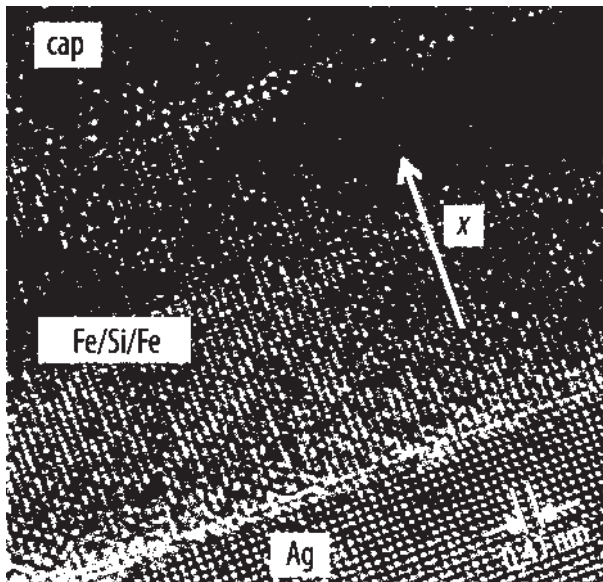


Abbildung 3: Die Elektronenmikroskopaufnahme eines Fe/Si/Fe-Systems zeigt einen schräg ansteigenden Streifen in der Mitte, der einen Querschnitt durch die gesamte Probe repräsentiert. Die Fe/Si- und Si/Fe-Grenzlinien sind mit bloßem Auge nicht erkennbar. Wertet man aber die Atomabstände in Pfeilrichtung aus und mittelt quer dazu, so wird die im Si vorhandene Gitterverzerrung deutlich, worüber sich die Lage der Siliziumschicht bestimmen lässt [7].

gemessene AF-Kopplungsstärke. Der nächstgrößere Wert ergibt sich mit $J_1 \approx -5 \text{ mJ/m}^2$ für Ru.^[8] Für Anwendungen der AF-Kopplung – z. B. die synthetischen Antiferromagnete (SAFs) oder AFC-Medien (*antiferromagnetically coupled media*) – wird Ru bevorzugt, obwohl die Kopplung bei der technischen Realisierung mit Werten um $-0,1 \text{ mJ/m}^2$ im Falle der SAFs^[9] und $-0,06 \text{ mJ/m}^2$ für AFC-Medien^[10] wesentlich schwächer ausfällt. Die starke Kopplung über Si überrascht vor allem aufgrund des äußerst geringen TMR-Effekts dieses Systems. Denn theoretisch ergibt sich im Rahmen eines Freien-Elektronen-Modells, dass große (bzw. kleine) Kopplungsstärke mit starkem (bzw. schwachem) TMR verknüpft ist.^[5] Im Widerspruch dazu zeigt Fe/Si/Fe im Experiment besonders starke Kopplung, obwohl der TMR nicht nachweisbar ist. Ein Erklärungsvorschlag für die starke Kopplung ist, dass diese durch Verunreinigungen in der Zwischenschicht und damit zusammenhängenden diskreten Energieniveaus verursacht sein könnte, falls diese

in Resonanz mit der Fermi-Kante des benachbarten Fe stünden. Der wahre Grund besteht vermutlich darin, dass im Laufe der Zeit als Folge von verbessertem Wachstum und Kristallinität immer stärkere Kopplung erreicht wurde (Abb. 3).

Wenn der Magnetowiderstand riesig wird

An Schichtstrukturen ferromagnetischer Materialien, die durch nicht-ferromagnetische metallische Zwischenschichten getrennt sind, ist der Riesenmagnetowiderstandseffekt (*Giant Magnetoresistance*, GMR) zu beobachten. Er besteht in einer Änderung des Widerstands, wenn sich der Winkel zwischen den Magnetisierungen benachbarter ferromagnetischer Schichten ändert. So ist der Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung besonders groß, bei paralleler Ausrichtung dagegen klein. Der Effekt, der 1988 gleichzeitig in Orsay an Vielfachschichten sowie in Jülich an Doppelschichten gefunden wurde, macht dabei die besondere Bedeutung des Elektronenspins für elektrische Transporteigenschaften deutlich. Sowohl in Orsay als auch in Jülich sorgte antiferromagnetische Austauschkopplung über die Zwischenschicht für antiparallele Ausrichtung in kleinen Feldern sowie parallele Ausrichtung für genügend große Felder. Der GMR wird definiert als $\Delta R/R_p = (R_{ap} - R_p)/R_p$. Gewöhnlich fließt der Strom in der Schichtebene, durch sub- μm -Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithografie lässt sich Stromfluss aber auch senkrecht zur Schichtebene realisieren.

Tabelle 2 zeigt besonders große GMR-Werte sowohl für die Doppel- als auch für die Vielfachschicht. Der größte gemessene Wert einer Vielfachschicht liegt bei Raumtemperatur bei 65 %. Ein Wert dieser Größenordnung wurde experimentell auch in Orsay gefunden und ist für rein metallische Materialien so ungewöhnlich, dass er die Bezeichnung »*giant*« rechtfertigt. Das erste Experiment an der magnetischen Doppelschicht ergab zwar nur 1,5 %, doch auch dieser Wert ist immer noch deutlich größer als der anisotrope Magnetowiderstandseffekt (AMR) einer Fe-Einzelschicht, deren Dicke der Gesamtdicke der Doppelschicht entspricht (Abb. 4). Unter dem AMR-Effekt versteht man den unterschiedlichen Widerstand für Ströme parallel und senkrecht zur Magnetisierungsrichtung. Bislang ist es nur für das Co/Cu/Co-System gelungen, auch für die Doppelschicht wesentlich größere Werte zu realisieren (Tabelle 2). Fert erklärte den GMR-Effekt auf Basis des

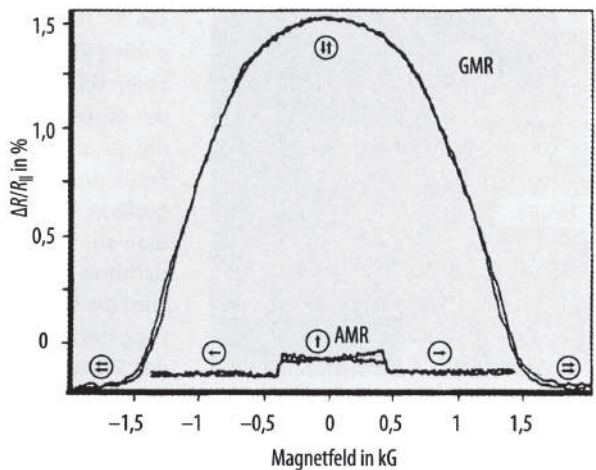


Abbildung 4: Der GMR-Effekt im Dreilagensystem Fe/Cr/Fe (Schichtdicke des Eisens: 12 nm) ist im Vergleich zum AMR-Effekt eines 25 nm dicken Fe-Films deutlich ausgeprägter.

Mottschen Zweistrommodells und spinabhängiger Elektronenstreuung.^[11] Diese Erklärung wurde später durch eine genauere Analyse experimenteller Daten mithilfe der Boltzmann-Gleichung bestätigt.^[12] Für Ströme in der Schichtebene führt spinabhängige Elektronenstreuung allein zum GMR-Effekt.

System	$\Delta R/R_p$ in %	t_{mag} in nm
Fe/Cr/Fe	1,5	12
Fe/Cr/Fe	2	5
[Fe/Cr(1,2 nm)]50	42	0,45
Co/Cu/Co	2,0	10
Co/Cu/Co	19	3
[Co/Cu(0,9 nm)]30	48	1,5
Co90Fe10/Cu/Co90Fe10	6	0,8
Co/Cu/Co	16	2,8
[Co/Cu(0,9 nm)]16	65	1

Tabelle 2: GMR-Werte für Tri- und Multilagen bei Raumtemperatur. Ergänzende Schichten, die nicht zum GMR-Effekt beitragen, sind weggelassen. t_{mag} ist dabei die Dicke von einer der magnetischen Schichten.

Das Mottsche Zweistrommodell

Das Mottsche Zweistrommodell (MZM) vereinfacht die Behandlung elektrischer Transportphänomene in ferromagnetischen Materialien: Elektrischer Strom besteht in einer Driftbewegung der Elektronen, der Widerstand kommt durch inelastische Streuprozesse zustande. Das MZM beschreibt den Gesamtstrom in einem Ferromagneten in Form zweier parallel fließender Teilströme mit *Spin up* bzw. *down* – also mit paralleler bzw. antiparalleler Ausrichtung bezüglich der Magnetisierung M -, wobei die jeweiligen Widerstände durch die zugehörigen Streuraten bestimmt sind. *Spin flip*-Prozesse – also Streuprozesse mit Spinumkehr – werden dabei vernachlässigt. Dies ist im linken Teil von Abbildung 5 unter der Annahme illustriert, dass die Streurate von Elektronen mit *Spin down* höher ist. Eine Begründung des MZM ergibt sich aus dem Einfluss der durch die Magnetisierung herbeigeführten Richtungsquantisierung der Transportelektronen und durch die magnetische Verschiebung der Bänder.

Die zum Ferromagnetismus führende Wechselwirkung ist zwar der Austauschanteil der Coulomb-Wechselwirkung, aber sie lässt sich in der Molekularfeldnäherung – insbesondere bezüglich ihrer Symmetrie – als Magnetfeld vorstellen. Daraus folgen die für den Ferromagnetismus typischen Bandverschiebungen (mit Temperaturen T entsprechend 10.000 K) sowie die für *Spin up* und *down* unterschiedlichen orbitalen Wellenfunktionen an der Fermi-Kante. Der rechte Teil von Abbildung 5 zeigt eine für magnetische 3d-Metalle typische Bandstruktur, bei der *Spin up*- und *down*-Bänder gegeneinander verschoben sind – die d-Bänder wesentlich stärker als die s-Bänder. Aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit tragen nach heutiger Kenntnis vorwiegend s-Elektronen den elektrischen Strom, während der Widerstand vor allem durch die Streuung der s-Elektronen in die freien d-Zustände an der Fermi-Kante bestimmt wird. Bei der hier gezeigten Bandstruktur haben die d-Elektronen mit *Spin down* an der Fermi-Kante E_F die höhere Zustandsdichte, die verantwortlich für die stärkere Streuung von Elektronen mit *Spin down* ist.

Spinabhängige Elektronenstreuung

Der GMR-Effekt tritt auf, wenn sich die relative Magnetisierungsrichtung benachbarter ferromagnetischer Schichten ändert. Dies lässt sich

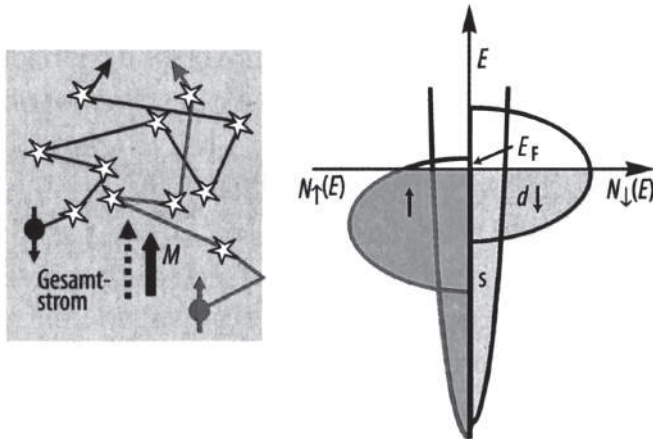


Abbildung 5: Nach dem Mottischen Zweistrommodell (MZM) (links, Sterne markieren inelastische Streuprozesse) teilt sich der Gesamtstrom in zwei Teilströme auf. Das unterschiedliche Verhalten von Elektronen mit *Spin up* bzw. *down* resultiert aus der magnetischen Bandaufspaltung und der Verschiebung der Zustandsdichten (rechts).

auf verschiedene Weise erreichen, z.B. durch AF-Zwischenschichtkopplung, die im Nullfeld die Magnetisierung antiparallel ausrichtet. Für genügend große äußere Felder kommt es schließlich zur Sättigung, und die Spins sind parallel in Feldrichtung ausgerichtet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, verschiedene Koerzitivfeldstärken benachbarter Schichten auszunutzen. Damit ist es für geeignete äußere Felder möglich, dass eine Schicht bereits ummagnetisiert ist, die andere dagegen noch nicht. Eine genügend große Koerzitivfeldstärke lässt sich über eine unidirektionale Grenzflächenanisotropie durch Hinzufügen einer antiferromagnetischen an eine ferromagnetische Schicht erreichen (Austauschanisotropieeffekt). Wenn der GMR-Effekt nicht durch AF-Kopplung erzeugt wird, sondern durch eine der letzten Maßnahmen, ist der Name *Spin-Valve-System* (Spin-Ventil) gebräuchlich, obwohl in Bezug auf den Mechanismus des GMR-Effekts kein Unterschied zu dem durch AF-Kopplung erzielten Effekt besteht.

Mikroskopisch betrachtet, ist die spinabhängige Elektronenstreuung, die ja auch dem Mottischen Zweistrommodell zugrunde liegt (Abb. 5), für den GMR-Effekt verantwortlich. Abbildung 6a zeigt repräsentative Streuprozesse (Sterne), wobei die idealisierte Annahme gemacht wurde,

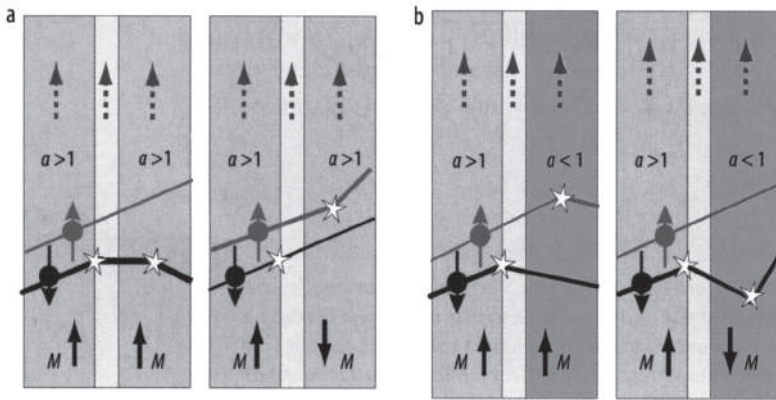


Abbildung 6 a und b: In dem hier gezeigten idealisierten Modell werden je nach magnetischem Material und Grenzfläche nur Elektronen mit *Spin down* ($\alpha > 1$) oder *Spin up* ($\alpha < 1$) gestreut (Streuprozesse sind durch Sterne markiert). Ist α in beiden Schichten kleiner bzw. größer als 1, führt dies zum normalen GMR-Effekt (a). Die Kombination von $\alpha > 1$ und $\alpha < 1$ führt zum inversen GMR-Effekt (b), bei dem $R_p > R_{ap}$ ist. Spinabhängige Grenzflächenreflektivität ist nicht dargestellt, da sie wegen der Translationssymmetrie in der Schichtebene den Elektronenimpuls in Stromrichtung nicht verändert. Für Ströme senkrecht zur Schichtebene trägt neben der Streuung auch die Reflexion zum GMR-Effekt bei.

dass nur Elektronen mit Spinausrichtung antiparallel zur lokalen Magnetisierung gestreut werden. Bei paralleler Magnetisierungsausrichtung (links) werden dann Elektronen mit *Spin up* überhaupt nicht gestreut und erzeugen folglich einen Kurzschluss. Dieser wird beseitigt durch antiparallele Magnetisierungsausrichtung (Abb. 6a, rechts) und die dadurch verursachte Umverteilung der Streuprozesse. Soweit das idealisierte Bild. In Wirklichkeit werden immer beide Elektronensorten gestreut, aber ein Unterschied in den Streuraten genügt, um eine Widerstandserhöhung bei antiparalleler Magnetisierungsausrichtung zu erzeugen.

Zur allgemeinen Behandlung ist es zweckmäßig, einen lokalen Streuasymmetrieparameter $\alpha = \rho_{\downarrow}/\rho_{\uparrow}$ mit lokalen spezifischen Widerständen $\rho_{\downarrow}$ und $\rho_{\uparrow}$ zu definieren. Je nachdem, ob Elektronen mit Spin nach oben oder unten stärker gestreut werden, ist $\alpha < 1$ oder $\alpha > 1$. Kombiniert man in einer Schichtung Materialien mit $\alpha < 1$ und $\alpha > 1$ (Abb. 6b), so ergibt sich der größere Widerstand bei paralleler Ausrichtung

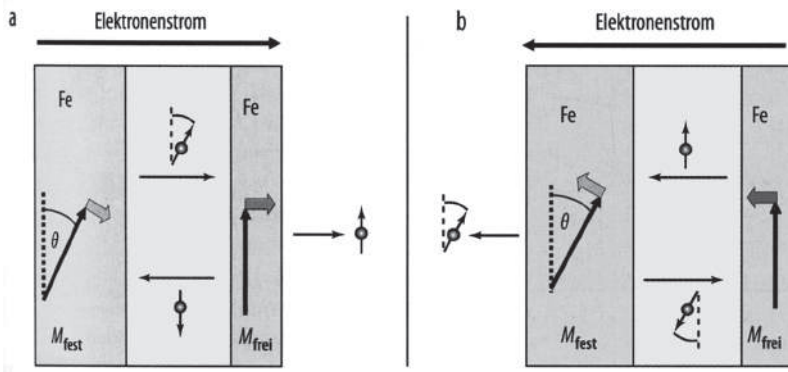


Abbildung 7 a und b: Beim strominduzierten Schalten (hier unter der Annahme positiver Spinpolarisation, $\alpha > 1$) fließen Elektronen von der hartmagnetischen Schicht zur weichmagnetischen (a) und umgekehrt (b). Elektronen, die in Elektronenstromrichtung fließen, sind parallel polarisiert, reflektierte Elektronen antiparallel. Wenn die Elektronen sich der Magnetisierungsrichtung anpassen, bewirken sie ein Drehmoment auf die Magnetisierung und drehen diese. (Farbabbildung 14, S. 167)

der Magnetisierungen, wie man sich durch die andere Verteilung der Streuprozesse leicht klar machen kann. Dies nennt man »inversen« GMR-Effekt, im Gegensatz zu dem normalen GMR-Effekt wie in Abbildung 6a. Die mikroskopische Ursache für die beobachtete Streuasymmetrie ist die magnetische Bandverschiebung, die für unterschiedliche elektronische Eigenschaften der beiden Spinsorten an der Fermi-Kante und damit der Leitungselektronen sorgt.

Ummagnetisieren mit Strom

Die durch den Parameter α quantifizierte Streuasymmetrie ist auch für das strominduzierte magnetische Schalten (*Current Induced Magnetic Switching*, CIMS) von großer Bedeutung, denn durch die verschieden starke Streuung erhalten Ströme eine Spinpolarisation, die mit steigender Stromdichte erst zur Präzession des magnetischen Systems führt und dieses letztlich in Richtung des Spinstroms ummagnetisiert. Zunächst wurde CIMS theoretisch postuliert,^[13] später auch experimentell nachgewiesen.^[14]

Zur Realisierung des strominduzierten magnetischen Schaltens ist eine hartmagnetische Schicht mit fixierter Magnetisierung M_{fest} durch eine entkoppelnde nichtmagnetische Schicht (blau) getrennt von einer weichmagnetischen Schicht, deren Magnetisierung M_{frei} frei drehbar ist (Abb. 7). Eine geeignete Kontaktierung ermöglicht Stromfluss senkrecht zur Schichtebene unter Begrenzung des Strompfades auf einen Durchmesser von rund 100 nm und Stromdichten von etwa 10^7 A/cm^2 . So werden z. B. bei $\alpha > 1$ mehr Elektronen mit *Spin down* aus dem Strompfad herausgestreut. Die sich in Elektronenstromrichtung bewegendenden Elektronen sind dann mehrheitlich parallel zur jeweiligen Magnetisierung polarisiert. Aus dem gleichen Grund sind die reflektierten Elektronen antiparallel polarisiert. Ferner ist angenommen, dass M_{fest} als Folge von magnetischen Fluktuationen um einen kleinen Winkel θ aus der Richtung der statischen Magnetisierung (vertikal) herausgedreht ist (Abb. 7a). Die in Richtung des Elektronenstroms fließenden Elektronen passen sich bei der Diffusion durch das Schichtpaket der jeweiligen Magnetisierung an und geben dabei das vorher aufgenommene transversale Spinmoment ab. Wegen der Drehimpulserhaltung bewirkt dies ein Drehmoment, das so lange auf die Magnetisierung wirkt (grüner Pfeil), bis beide parallel stehen. Die reflektierten Elektronen üben ein Drehmoment auf M_{fest} aus (grauer Pfeil), das aber wirkungslos bleibt, da die Magnetisierung nicht drehbar ist. Die Argumentation für Abbildung 7b ist ähnlich, nur dass die reflektierten Elektronen ein Drehmoment bewirken (roter Pfeil), welches eine antiparallele Ausrichtung zur Folge hat.

Abbildung 8 zeigt ein Beispiel für CIMS aus einem kürzlich in Jülich durchgeführten Experiment an epitaktischen Fe/Ag/Fe-Schichtstrukturen mit vierzähliger kubischer *in-plane* Anisotropie.^[15] Der U- oder V-förmige Anstieg des differentiellen Widerstands für große Absolutwerte des Stromes ist auf Joulesche Erwärmung zurückzuführen. Positive Ströme korrespondieren in Abbildung 8c der Stromrichtung von oben nach unten. Für negative Ströme erwarten wir gemäß Abbildung 7a die parallele Ausrichtung der Magnetisierungen, die für schwache positive Ströme noch bestehen bleibt. Für ansteigende positive Ströme dreht sich das System, bis letztlich die antiparallele Anordnung erreicht ist. Wegen der überlagerten kubischen Anisotropie geschieht dies hier über die Zwischenstufe einer 90° -Anordnung.

Die Erklärung der in Abbildung 7 gezeigten Schaltvorgänge beruht auf der Annahme einer positiven Spinpolarisation der Elektronen in

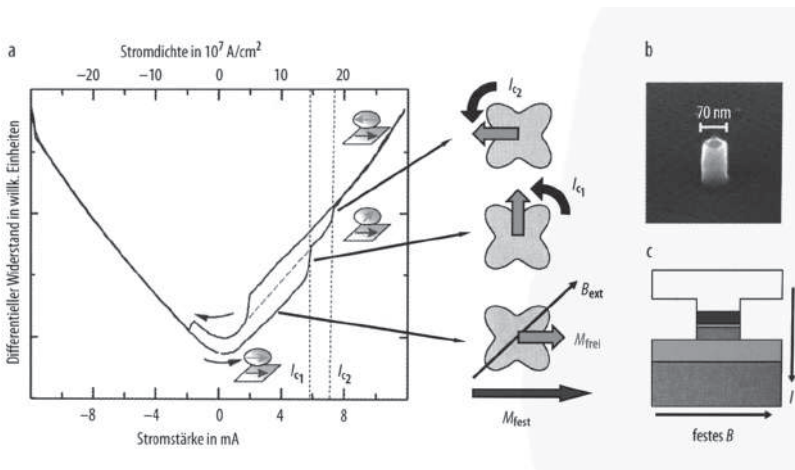


Abbildung 8: Beim strominduzierten Schalten ($T = 5 \text{ K}$, $B = 7,9 \text{ mT}$) in Fe/Ag/Fe-Proben zeigen sich Abweichungen vom U- bzw. V-förmigen Verlauf des Widerstands (a). Bei negativen Stromstärken ist die Ausrichtung parallel, mit wachsendem Strom beginnt sich die freie Magnetisierung jedoch beim kritischen Strom I_{c1} zu drehen und hat bei I_{c2} die antiparallele Ausrichtung erreicht. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (b) zeigt den Nanopilar vor der Kontaktierung, das Schema (c) die Schichtanordnung mit Kontakten, wobei positive Ströme der Stromrichtung von oben nach unten entsprechen.

Elektronenstromrichtung, wie dies in Abbildung 8 für die Fe/Ag-Grenzfläche bestätigt wird. Für negative Spinpolarisation, wie sie an der Fe/Cr-Grenzfläche auftritt, ergeben sich qualitativ die gleichen Schaltvorgänge nach Umkehr des Elektronenflusses.^[15, 16]

Neben CIMS werden derzeit die bei den Schaltvorgängen auftretenden Anregungen von M_{frei} untersucht, die durch den GMR-Effekt zwischen M_{frei} und M_{fest} zur Abstrahlung von Mikrowellen führen. Die von einem einzelnen Kontakt erzeugte Intensität ist für Anwendungen sicher zu klein, aber es ließ sich bereits zeigen, dass durch den synchronen Betrieb von N Kontakten eine N^2 -fache Verstärkung möglich ist. Selbstsynchronisation durch nichtlineare Effekte ist von anderen Beispielen her bereits bekannt.

Riesenmagnetowiderstände im Alltag

Über den Lesesensor in Computerfestplatten hinaus gibt es erstaunlich viele weitere Anwendungen für den Riesenmagnetowiderstand, beispielsweise in der Positions- und Bewegungssensorik von magnetisch markierten Objekten. Die Markierung geschieht entweder dadurch, dass die Objekte selbst magnetisch sind oder ihnen ein kleiner Permanentmagnet angeheftet wird. Anwendungsgebiete hierfür sind die Kontrolle bewegter Teile in Kraftfahrzeugen (z. B. ABS-Systeme), in der Robotik und an Fließbändern. Autos enthalten genügend magnetische Teile, um sich dies auch in Parkhäusern zunutze zu machen. So können in Parkplätze eingelassene Sensoren anzeigen, ob diese belegt oder frei sind. Sensoren, die auf dem GMR-Effekt beruhen, sind nicht nur sehr empfindlich, sondern können auch in sehr kleiner Form gebaut werden.

Die beiden erwähnten Prinzipien des *Spin Valve* und der Austauschkopplung finden sich in entsprechenden Sensoren wieder. Für gekoppelte Sensoren lassen sich Multischichten mit hoher Magnetfeldempfindlichkeit benutzen. Kommerziell erhältliche Sensoren messen allerdings nur den Absolutwert (Unipolarität). *Spin Valve*-Sensoren registrieren dagegen auch die Polarität. Die Anzahl der verwendeten Magnetschichten ist bei ihnen jedoch auf maximal drei beschränkt, was die erreichbare Empfindlichkeit eingrenzt.

Auch für die antiferromagnetische Kopplung gibt es in Form von synthetischen Antiferromagneten Anwendungen. Mit ihrer Hilfe lässt sich z. B. die harte Schicht in einem *Spin Valve*-Sensor stärker fixieren. In ähnlicher Weise erreicht man dies auch bei AFC-Medien bezüglich der gespeicherten Information.^[10] Potenzielle Anwendungen für den Tunnelmagnetowiderstand finden sich speziell bei künftigen MRAMs (*Magnetic Random Access Memories*), für das strominduzierte magnetische Schalten beim Schreibprozess in MRAMs und für Mikrowellenquellen mit Abmessungen im Nanometerbereich.

Der Autor dankt den Kollegen im Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich für viele anregende Diskussionen und Daniel Bürgler für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts.

Literatur

- [1] Jullière M. (1975) *Physics Letters A* 54, S. 225.
- [2] Mathon J., Umerski A. (2001) *Physical Review B* 63, S. 220403R sowie Butler W.H. et al. (2001), *Physical Review B* 63, S. 054416.
- [3] Reviewartikel, Datensammlung und weitere Referenzen siehe: Bürgler D.E., Grünberg P., Demokritov S.O. und Johnson M.T. (2001) *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 13, hrsg. von K. H. J. Buschow, Amsterdam (Elsevier).
- [4] Grünberg P. (1989) *Light-Scattering From Spin-Waves In Thin-Films And Layered Magnetic-Structures*. *Topics in Applied Physics* 66, S. 303-335 sowie Grünberg P. et al. (1986) *Physical Review Letters* 57, S. 2442 und Buchmeier M. et al. (2003), *Physical Review B* 67, S. 184404.
- [5] Slonczewski J.C. (1989) *Physical Review B* 39, S. 6995.
- [6] Bruno P. (1995) *Physical Review B* 52, S. 4.
- [7] Bürgler D.E., Gareev R.R., Pohlmann L.L., Buchmeier M., Lysberg M. (2004) *Molecular Physics Reports* 40, S. 13 sowie Grünberg P., Bürgler D.E., Dassow H., Rata A.D., Schneider C.M. (2007) *Acta Materialia* 55, S. 1171.
- [8] Parkin S.S.P., More N., Roche K.P. (1990) *Physical Review Letters* 64, S. 2304.
- [9] Strijkers G.J. et al. (2000) *Physical Review B* 62, S. 21218.
- [10] Fullerton E.E. et al. (2000) *Applied Physics Letters* 77, S. 3806.
- [11] Weitere Referenzen siehe: Barthélémy A., Fert A., und Petroff, F. (1999) *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 12, hrsg. von K. H. J. Buschow, Amsterdam (Elsevier).
- [12] Barnas J., Fuss A., Camley R.E., Grünberg P., Zinn W. (1990) *Physical Review B* 42, S. 8110.
- [13] Slonczewski J.C. (1996) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 159, L1 sowie Berger L. (1996) *Physical Review B* 54, S. 9353.
- [14] Katine J.A. et al. (2000) *Physical Review Letters* 84, S. 3149.
- [15] Lehnorff R., Buchmeier M., Bürgler D.E., Kakay A., Hertel R., Schneider C.M. (2007) *Asymmetric spin-transfer torque in single-crystalline Fe/Ag/Fe nanopillars*. *Physical Review B* 76, S. 214420.
- [16] AlHajDarwish M. et al. (2004) *Physical Review Letters* 93, S. 157203.

Manfred Ayasse

Chemical Mimicry in the Reproductive Biology of Deceptive Orchids¹

The two empires, insects and plants, are united by intricate relationships. Animal life cannot exist in the absence of plants, which serve as food or provide shelter. However, plants need insects as pollinators. The present diversity of insects (> 1,000,000 species) and plants (300,000 species) is a result of coevolution and interactions between both groups of organisms.

Christian Conrad Sprengel published 1793 a treatise with the title: *Das entdeckte Geheimnis der Natur im Bau und in der Befruchtung von der Blumen*, in which he demonstrated that plants evolved floral signals in order to attract insects for pollination. Plants attract their pollinators with various floral cues of their flowers. One of these floral cues is odour, which is known as an important cue for many plants. Pollination by animals permits individual plants to outcross with others of the same species resulting in seed production and reproduction. The flowers provide their pollen vectors with food as a reward. Usually flower-pollinator relationships are mutualistic and both partners have benefits. However, in the orchids many deceptive species evolved that do not reward their pollinators with pollen and nectar.

Orchids include more than 20,000 species and comprise one of the largest families in the plant kingdom. An outstanding feature of orchids is the diversity of their pollination systems and their variation in floral form. Most remarkable are those species that employ chemical deceit for the attraction of pollinators. Non-rewarding flowers are widespread among Orchidaceae, with one third of the species using deceit rather than food rewards to attract pollinators. The large number of deceptive orchid species suggests an important role of floral deception and specialization in species diversification.

During the last couple of years we investigated the role of floral scent in pollinator attraction in sexually deceptive orchids on the one

¹ Vortrag beim XLAB Science Festival 2009.

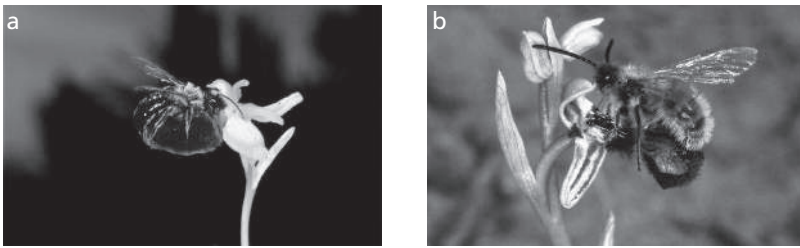


Figure 1 a and b: Headpollination. Left: Males of *Andrena nigroaenea* pseudocopulating with a flower of *Ophrys sphegodes*. Right: Males of *Campsoscolia ciliata* pseudocopulating with a flower of *Ophrys speculum*. (Farbabbildung 15, S. 168)

hand and in food deceptive orchids that mimic signals of prey and thereby attract wasps for pollination on the other hand. In the following I will give remarkable examples of reproductive strategies in both groups of orchids.

Sexually deceptive orchids

Nearly all orchids of the genus *Ophrys* are pollinated by means of sexual deception, mostly by male bees and wasps. Attracted by the odour and insect-like shape of the flower, the pollinator lands on the flower and attempts to copulate with it (Fig. 1a). During these »pseudocopulations« the pollinia become attached to the bees and are being transferred during further visits of the males on other flowers.

Sexual deception imposes strong specialization in orchids as insect pheromones are generally highly species-specific. Most *Ophrys* species are visited and pollinated by males of usually one pollinator species only. Floral scent is a key factor in the attraction of pollinators and, at the same time, represents a pre-mating isolation barrier between sympatrically occurring species. The combination of behavioural experiments and chemical, electrophysiological, and population genetic analyses has provided a suitable array of methods to describe the role of odour variation in species isolation, ecological speciation and even distinction of species.

Investigations in several *Ophrys*-pollinator-relationships showed striking coincidences, i.e. pollinator females and orchids attract the males with identical compounds. In *Andrena*-pollinated *Ophrys* species, a complex mixture of saturated and unsaturated hydrocarbons

can define pollinator attraction. Sympatrically occurring species are attracted by different patterns of the same hydrocarbons. Furthermore, both closely and distantly related *Ophrys* species, pollinated by the same species of *Andrena*, use the same compounds in a highly similar combination for pollinator attraction. This indicates a convergent evolution of pollinator-attracting bouquets of volatiles in *Ophrys* species.

In contrast to the *Andrena* pollinated species, investigations in the mirror orchid *O. speculum* have shown that pollinator attraction in sexually deceptive orchids may be also based on a few specific chemical compounds. *O. speculum* flowers produce many volatiles, including trace amounts of (ω -1)-hydroxy acids, especially 9-hydroxydecanoic acid. These compounds, which are novel in plants, proved to be the major components of the female sex pheromone in the scoliid wasp *Camposcolia ciliata*, and stimulate male copulatory behaviour in this pollinator species (Fig. 1b). The specificity of the signal depends primarily on the structure and enantiomeric composition of the oxygenated acids, which is the same in wasps and in the orchids.

Attractiveness of orchid flowers and pollinator females

In many aculeate insects males usually emerge before the females in order to maximize mating success. During this time period, when male competition is high pseudocopulatory orchids start to bloom. Flowers obviously exploit the naiveté of the male insects. In contrast to the hypothesis that *Ophrys* flowers are neglected once the pollinator females are present, in dual choice experiments *Ophrys* flowers were significantly more attractive to *C. ciliata* males than their own females. Since *O. speculum* flowers and *C. ciliata* females attract the males with the same compounds (see above), the higher attractiveness of *Ophrys* flowers can be explained by a higher total amount of male attracting scent produced by the flowers as compared to the wasps. Generally, calling sexually active hymenopteran females often produce minute quantities of sex attractant, presumably only detectable over short distances. The risk of producing long-distance sex pheromones and thus attracting predators and brood parasites may be great for a female calling close to her nesting or oviposition site. Orchid flowers are exempt from this risk and can produce larger amounts of male attracting scent limited only by physiological constraints.

Flower-specific variation of odour signals

Flower visits in deceptive pollination systems are often rare and brief and deceptive orchids often show low levels of fruit set. A strong specialization of sexually deceptive orchids in attracting only males of one pollinator species and the highly sophisticated learning capabilities of bees results in a low visiting rate, as in other deceit pollinated orchids, resulting in a low number of fruits produced. In a population of *O. sphegodes* near Illmitz (Austria), only 4.9 % of 887 plants were visited by a pollinator, as revealed by either pollinia removal, pollination or both. As a consequence mechanisms have evolved in *Ophrys* orchids to increase reproductive success. Flowers are relatively long-lived and the opportunity for pollination is maximally extended. Furthermore, pollinated flowers produce a high number of seeds. A low pollination frequency led to the evolution of strategies that increase the chance that males visit more than one flower on the same plant, thus increasing the number of pollination events and therefore the number of seeds produced.

Characteristic variation in the proportions of the chemical compounds of flowers between and within an inflorescence utilizes the learning abilities of the male pollinators, thus raising the chance of more than one flower being visited by the same male bee. In the orchid *O. sphegodes*, hydrocarbons are responsible for eliciting male copulatory behaviour, whereas this was not achieved by synthetic blends of esters and aldehydes, although they are electrophysiologically active (GC-EAD) and can be perceived by the males. We found an alternative function for these compounds. The GC-EAD active esters and aldehydes showed a characteristic variation among flowers of different stem-positions within an inflorescence. In behavioural field tests, male bees learned the ester and aldehyde bouquets of individual flowers during mating attempts and recognized them in further encounters. Bees thereby avoid trying to mate with flowers they have visited previously, but do not avoid other flowers either from a different or from the same plant. Therefore, *Ophrys* plants may take advantage of the learning abilities of the pollinators and influence flower visitation behaviour. 67 % of the males that visited one flower in an inflorescence returned to visit a second flower of the same inflorescence (Fig. 2). However, geitonogamy is prevented and the likelihood of cross-fertilization is enhanced by the time required for the pollinium deposited on

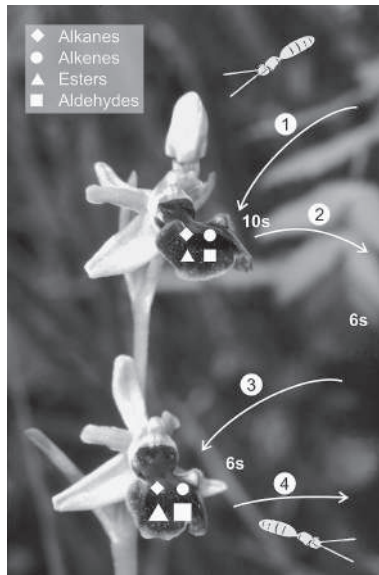


Figure 2: *Andrena nigroaenea* males learn and recognize odor bouquets of individual *Ophrys sphegodes* flowers. First the males are attracted by a mixture of unsaturated and saturated hydrocarbons that is the same in different flowers of an inflorescence. By flower-specific variation of esters and aldehydes a plant takes advantage of the learning abilities of the males, and redirect them to flowers that have not yet been visited. Thereby the reproductive success of a plant is increased. Males first visit one flower of an inflorescence (1), remove or add pollinia, disappear (2) and afterwards visit a second flower of the same inflorescence (3,4).

the pollinator to complete its bending movement, which is necessary for pollination to occur. Cross-fertilization is furthermore enhanced by the high degree of odour variation between plants. This variation minimizes learned avoidance of the flowers, and increases the likelihood that a given pollinator would visit several to many different plants within a population.

Scent variation in unpollinated and pollinated flowers

As an adaptation to highly specialized pollination mechanisms and rare pollinator visits orchid flowers are usually long lived. Under conditions of a low flower visitation rate of pollinators in sexually deceptive



Figure 3: Pollinated *Ophrys sphegodes* flowers produce (E,E)-Farnesyl hexanoate, a compound that is produced by mated females of their pollinator. This guides pollinators to unpollinated flowers of the inflorescence. Thus the reproductive success of a plant is maximized.

orchids, strategies evolved in order to increase the number of pollinated flowers of a plant and therefore the reproductive success of a plant. Pollinated flowers often show a rapid change in colour and cessation of scent production can be observed and seems to be widespread in orchids. Post-pollination alterations in pollinator attracting signals may have different functions. A first function is to save energy since flower maintenance and fragrance production is energy consuming. Pollinated flowers with often removed pollinia may gain only low additional reproductive success by a prolonged maintenance of pollinated flowers. Therefore, a second function is to direct pollinators to unpollinated flowers of an inflorescence as was shown in the sexually deceptive orchid *O. sphegodes*. Floral scent was found to be altered after pollination resulting in a decreased attractiveness of these flowers. These post-pollination changes in the production of scent were shown to guide pollinators to the unpollinated flowers of an inflorescence, thereby increasing the number of pollinated flowers. In *O. sphegodes*,

the changes involved a decrease of the total amount of scent produced as well as an alteration of the odour bouquet. E,E-Farnesyl hexanoate is the major component of the Dufour's gland secretion in breeding (mated) females of the pollinator bee, *A. nigroaenea*, and is produced by *O. sphegodes* flowers after pollination. Behavioural tests showed that E,E-Farnesyl hexanoate has a key function as a repellent signal of pollinated flowers. Therefore, flowers do not only imitate the receptive females to attract pollinators, but also imitate mated females in order to guide pollinators to unpollinated flowers of the inflorescence. Thereby, the reproductive success of a plant is maximized (Fig. 3).

Ophrys plants obviously retain the attractiveness of the whole inflorescence after pollination of single flowers. This is achieved by two different mechanisms. First, the amount of farnesyl hexanoate produced by pollinated flowers is minute (ca. 1000 times lower than in mated females). Second, the pseudocopulation eliciting odour compounds (alkanes and alkenes) are still present. Furthermore, because of low volatility of these compounds they probably remain on the flower surface for a considerably long time after pollination.

Mimicry of prey in wasp-pollinated orchids

Wasp-flowers exhibit physiological and morphological adaptations for the attraction of pollinating social wasps. In a comparative approach using a combination of behavioural experiments, electrophysiological investigations, and chemical analyses we investigated the pollinator attracting floral volatiles in wasp-flowers of the orchid genus *Epipactis*. The orchid *Epipactis helleborine* (L.) Crantz is a prime example of a ›wasp-flower‹; it is mainly pollinated by social wasps (Fig. 4). Although wasp-pollinated flowers have been the subject of a number of studies little is known about the floral signals that are responsible for the highly specific attraction of wasps.

Social wasps feed their larvae on insects like caterpillars, amongst them *Pieris rapae*. In order to locate their prey they use a combination of visual and olfactory cues. Since parasitic wasps use volatiles emitted by plants to locate insect prey we suggested that social wasps may do likewise. Indeed, the ability of plants to induce resistance in response to herbivory has been reported for many species, and plants may even produce carnivore-attracting volatiles.



Figure 4: *Vespula* female visiting an *Epipactis helleborine* inflorescence. (Farbabbildung 16, S. 168)

To investigate the relative importance of visual and olfactory floral signals of *E. helleborine* to foraging wasps, we performed field bioassays that showed that olfactory cues are of primacy importance to attract wasps from a distance. *E. helleborine* grows in shaded areas, often in dark coniferous forests with a shortage of pollinators. Foraging wasps are obviously attracted from a distance by the flower's fragrance.

Do *Epipactis* flowers release green leaf volatiles?

Green leaf volatiles (GLVs), mostly six-carbon aldehydes, alcohols and acetates, are emitted by many plants infested by herbivores, e.g. caterpillars. GLVs may attract predators or parasitoids of herbivorous insects, and we suspected that *E. helleborine* flowers may produce GLVs in order to attract prey-hunting social wasps for pollination.

Gas chromatography coupled with an electroantennographic detec-

tor (GC-EAD) was used to identify those compounds in the complex flower scent perceived by the antennae of worker wasps, a technique we have found to be an effective method to identify volatile pollinator attractants in *Ophrys* flowers (see above). In headspace samples collected from *E. helleborine* flowers we found seven compounds inducing an electrophysiological response in antennae of workers of *V. germanica* and of *V. vulgaris*. Using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) we identified the aldehydes octanal, nonanal and decanal, as well as benzaldehyde and the GLVs hexyl acetate, Z-3-hexenyl acetate and Z-3-hexen-1-ol in inflorescences.

In parallel investigations we found the same compounds to be present when caterpillars of *Pieris brassicae* infest cabbage (*Brassica oleracea gemifera*), a plant that is known to release GLVs to herbivore attack. The total amount of emitted volatiles was higher in infested cabbage than in *E. helleborine*, and the relative proportions of volatiles differed too. However, several studies have shown that plant species emit different patterns of volatiles when attacked by herbivorous insects, and different species of *Pieris* caterpillars induce varying amounts of emitted volatiles. Therefore, differences in the scents of cabbage infested with *P. brassicae* caterpillars and of *E. helleborine* flowers were not surprising. Since prey hunting wasps search for insects that feed on many different plant species that produce different bouquets of volatiles, we expected the wasps to react instantly to certain key compounds, even if quantitative volatile compositions were not identical. Our finding that octanal, hexyl acetate, Z-3-hexenyl acetate, and Z-3-hexen-1-ol were produced in higher amounts in cabbage plants damaged by *Pieris* caterpillars is consistent with our hypothesis that *E. helleborine* flowers produce GLVs in order to attract prey hunting social wasps for pollination.

In behavioural experiments we tested the attractiveness of various odours to *V. vulgaris* and *V. germanica* workers. In a Y-tube olfactometer the wasps significantly preferred the odour of *Pieris* infested cabbage compared to the empty control and compared to uninfested cabbage, indicating that insect hunting wasps find their prey using GLVs. In further tests we could show that floral volatiles emitted by *E. helleborine* flowers, as well as a synthetic mixture of all EAD active compounds identified in *E. helleborine*, and a mixture consisting of the three GLVs hexyl acetate, Z-3-hexenyl acetate, and Z-3-hexen-1-ol, which are produced by *E. helleborine* flowers, were significantly more

attractive than the empty control. In addition, the attractiveness of a synthetic mixture consisting of all of the electrophysiologically active *E. helleborine*-compounds that were found to co-occur in damaged cabbage was confirmed as attractive by a choice experiment in a flight cage in the field. Over 60 % of the foraging wasps selected the flowers impregnated with a synthetic blend of *Epipactis* volatiles.

In former investigations it was shown that hunting wasps can use several different kinds of cues to find their prey, including frass odours. Our results show for the first time that prey hunting foragers of social wasps use GLVs to find herbivorous insects. Until now this was only known in parasitic wasps. We do not exclude the possibility that visual cues have an additional function, e.g. in close-range orientation. Like other wasp-flowers, *E. helleborine* is characterized by a dull coloration which may play an additional role in the attraction of wasps and which may even prevent visual attraction of insects that are morphologically unsuitable as vectors for the pollinaria. It is likely that learning of the odour and association with visual cues of prey may optimize foraging activities of the wasps.

The importance of GLVs for wasp attraction

Within the genus *Epipactis* certain species are pollinated by social wasps while others attract bees. We expected the GLVs found in *E. helleborine* to also occur in other wasp-pollinated species of *Epipactis*. Therefore, we looked for the presence of the GLVs in two wasp-pollinated species of *Epipactis*: *E. helleborine* and *E. purpurata*, and in *E. atrorubens*, a species that is visited by a broad spectrum of pollinators, mainly bumblebees. Our results clearly show that both wasp-pollinated species produce significantly higher amounts of GLVs than *E. atrorubens*. In a comparative olfactometer test the wasp-flower *E. helleborine* was significantly more attractive to wasps than the bumblebee pollinated species *E. atrorubens*. The two wasp-pollinated species *E. helleborine* and *E. purpurata* emit significantly higher amounts of GLVs than *E. atrorubens*, and these GLVs definitely have a key function in wasp attraction.

The fact that other insect species rarely visit *E. helleborine* and *E. purpurata* may primarily be a consequence of the habitat specificity. These wasp-pollinated *Epipactis* species, *E. helleborine* and *E. purpu-*

rata, grow in dark forest understory, where other insect pollinators like honey bees, solitary bees, butterflies, etc. are rare or absent. In addition, quality and quantity of nectar of *E. helleborine* and other wasp-pollinated species could be different from that of flowers of species that are visited by other insect pollinators. In former investigations it was shown that wasp pollinated species seem to be rather rich in sucrose, whereas many flowers pollinated by bees, butterflies, and other insects produce higher amounts of glucose. Whether nectar collected by *Vespula* females is inappropriate for honey bees or bumble bees or whether non-sugar components are present that repel other insects is unknown so far.

To test our prediction that the scent of *E. helleborine* flowers does not attract other potential pollinators like honeybees, we also performed electrophysiological investigations and behavioral experiments with workers of the honeybee *Apis mellifera*. We found that antennae of *A. mellifera* workers respond to the same compounds as *V. germanica* and *V. vulgaris* in the electrophysiological investigations but were neither attracted by the synthetic mixture of *E. helleborine* flowers nor by the mixture of the GLVs in the Y-tube experiment.

Conclusions

The refinement of adaptations for insect pollination has led to a high morphological diversity within the Orchidaceae. There are approximately 10,000 pollinator-deceit species, amongst them food deceptive orchids that mimic the floral structures of food providing species and that represent the most numerous group of cheaters. The pollination system that we found in the GLV-producing *E. helleborine* has not been described so far and represents a new form of chemical mimicry. By constitutively emitting volatiles that are usually emitted transiently by wounded plants infested by herbivores and, thus, deceptively indicating the presence of prey, the flowers are capable of attracting their pollinators. After reaching a flower, wasps associate the odour of the orchid with its nectar reward and visit further flowers of the same species, assuring a highly specific and effective pollination system. This is the first time that GLVs have been found to be involved in chemical mimicry for the attraction of pollinating insects. We are presently investigating other wasp-pollinated species in order to see whether there

are common chemical principles responsible for wasp attraction by plant volatiles.

We found that *Epipactis* flowers emit green leaf volatiles (GLVs), which are attractive to foragers of the social wasps *V. germanica* and *V. vulgaris*. GLVs, emitted by damaged plant tissues, are known to guide parasitic wasps to their hosts. Several GLVs, inducing response in the antennae of wasps, were also emitted by cabbage leaves infested with caterpillars (*Pieris brassicae*), which are common prey items for social wasps. Our results showed that *Epipactis* flowers mimic GLVs in order to attract prey hunting wasps for pollination. This is the first example in which GLVs have been implicated in chemical mimicry for the attraction of pollinating insects.

*

Supported by the FWF Austria (P12275-BIO) and the DFG (AY 12/1-1, AY 12/1-2).

I warmly thank Wittko Francke (University of Hamburg, Germany) for a long-lasting and fruitful collaboration and many other collaborators that were involved in our investigations. Acknowledgement of former and present co-workers: Jennifer Brodmann, Julia Gögler, Florian Schiestl, Johannes Stökl.

References

- Ayasse M., Schiestl F., Paulus H.F., Löfstedt C., Hansson B., Ibarra F., Francke W. (2000) Evolution of reproductive strategies in the sexually deceptive orchid *Ophrys sphegodes*: How does flower-specific variation of odor signals influence fitness? *Evolution* 54(6): 1995-2006.
- Ayasse M., Schiestl F., Paulus H.F., Ibarra F., Francke W. (2003) Pollinator attraction in a sexually deceptive orchid by means of unconventional chemicals. *Proceedings of the Royal Society London B* 270: 517-522.
- Ayasse M. (2006) Floral scent and pollinator attraction in sexually deceptive orchids. In: Dudareva N., Pichersky E. (eds.) *Biology of Floral Scent*, CRC Press, Boca Raton, 219-242.
- Brodmann J., Twele R., Francke W., Hölzler G., Zhang Q.-H., Ayasse M. (2008) Orchid mimics green leaf volatiles to attract prey-hunting wasps for pollination. *Current Biology* 18: 740-744.

- Kullenberg B. (1961) Studies in *Ophrys* pollination. Zool Bidr Uppsala 34: 1-340.
- Schiestl F.P., Ayasse M., Paulus H.F., Löfstedt C., Hansson B., Ibarra F., Francke W. (1999) Orchid pollination by sexual swindle. Nature 399: 421-422.
- Schiestl F.P., Ayasse M. (2001) Post-pollination emission of a repellent compound in a sexually deceptive orchid: a new mechanism for maximizing reproductive success? Oecologia 126: 531-534.
- Spengel C.K. (1793) Das entdeckte Geheimnis der Natur im Bau und in der Befruchtung der Blumen. Berlin (Vieweg).
- Stökl J., Paulus H.F., Dafni A., Schulz C., Francke W., Ayasse M. (2005) Pollinator attracting odour signals in sexually deceptive orchids of the *Ophrys fusca* group. Plant Systematics and Evolution 254: 105-120.
- Van der Pijl L., Dodson C.H. (1966) Orchid flowers: their pollination and evolution. Coral Gables (University of Miami Press).

Bert Hölldobler

Kommunikation, Kooperation und Konfrontation im Ameisenstaat¹

Von der Vielzahl der Tierarten – man schätzt ihre Zahl heute auf bis zu 30 Millionen – haben im Laufe der Evolution nur relativ wenige echte soziale Organisationen entwickelt, und dennoch spielen sie ökologisch eine überaus wichtige Rolle. Das »dauerhaft-kooperative Zusammenleben mehrerer erwachsener Tiere und ihrer Nachkommen in einem deutlich abgegrenzten Verband«, so die Definition des Soziobiologen Hubert Markl, bietet offensichtlich große Vorteile. Ein entwicklungsgeschichtlicher Höhepunkt ist die Evolution sozialer Organisationen vieler Säugetiere, die im ausgeprägten Sozialverhalten der Primaten und vor allem bei uns Menschen gipfelt. Letzteres braucht wohl nicht näher erläutert zu werden, denn jeder von uns weiß, wie sehr wir Menschen imstande sind, durch unser kooperatives Verhalten die Umwelt zu verändern, und wie gewaltig sich die menschliche Biomasse bis zur bedrohlichen Populationsexplosion vermehrt hat. Aus soziologischer Sicht mögen wir das nicht als besonderen Erfolg werten, evolutionsbiologisch hat sich jedoch kooperatives Sozialverhalten als überaus anpassungsfähig erwiesen.

Die andere Erfolgsgeschichte der Evolution von Sozietäten ist die der staatenbildenden Insekten. Dazu gehören alle Termiten, Ameisen und viele Bienen- und Wespenarten. Obgleich sie weniger als fünf Prozent aller beschriebenen Insektenarten ausmachen, stellen die sozialen Insekten in nahezu allen Landlebensräumen 80 % der Insekten-Biomasse und 30 % der gesamten tierischen Biomasse. Das ist etwa dreimal soviel wie die Biomasse aller Wirbeltiere zusammen. Insbesondere die Vielzahl der Ameisen und ihre ökologische Diversität ist wahrlich sagenhaft. Sie übertrifft die aller anderen sozialen Insekten und reflektiert die erstaunliche Vielfältigkeit sozialer Anpassungen, die Ameisen im Laufe der Evolution entwickelt haben, um ein breites Spektrum

1 Genehmigter Wiederabdruck aus: Nobert Elsner, Gerd Lürer: »... sind eben alles Menschen.« Verhalten zwischen Zwang, Freiheit und Verantwortung. Göttingen (Wallstein Verlag) 2005, S. 111-130.

von ökologischen Nischen zu besetzen. So hat der Soziobiologe Wilson beispielsweise 43 Arten, die zu 26 Gattungen gehören, auf einem *einzigsten* Baum im tropischen Regenwald in Peru gefunden. Eine Ameisenarbeiterin ist nicht einmal ein Millionstel so groß wie ein Mensch, und dennoch sind die Ameisen neben dem Menschen die vorherrschenden Landorganismen überhaupt. Der britische Entomologe Williams hat einmal berechnet, daß sich die Anzahl der lebenden Insekten auf eine Trillion (10^{18}) beläuft. Wenn man, vorsichtig geschätzt, annimmt, daß davon ein Prozent Ameisen sind, dann beträgt ihre Gesamtpopulation zehntausend Billionen.

Ameisen beeinflussen das Leben und bestimmen die Evolution von zahllosen Pflanzen und Tieren. Sie besetzen die unterschiedlichsten ökologischen Nischen. In den Wäldern Zentral- und Südamerikas züchten Blattschneiderameisen Pilze auf frischen Blatt- und Blütenstückchen, die sie in ihre unterirdischen Kammern eingetragen haben. Winzige *Acanthognathus*-Arten stellen mit ihren langen Schnappfallenkiefern Springschwänzen nach. Völlig blinde *Prionopelta*-Arten winden sich durch die Ritzen vermodernder Baumstämme, um Silberfischchen zu fangen. Treiberameisen rücken in Armeestärke in fächerartigen Formationen vorwärts und räumen dabei fast mit jeglicher Form tierischen Lebens auf. Und so geht es weiter in nahezu endlosen Variationen, je nach Art jagen sie nach Beute, sammeln tote Tiere, Nektar oder Pflanzenmaterial. Sie sind entscheidend verantwortlich für die Verbreitung von nahezu 30 % der Pflanzenarten, und in vielen Habitaten, besonders in tropischen Arealen, spielen Ameisen eine ganz wesentliche Rolle bei der Bodenumwälzung und Bodenerneuerung. Sie nutzen sämtliche Lebensräume zu Lande, die Insekten zugänglich sind.

Diese überragende ökologische Bedeutung haben die Ameisen in erster Linie ihrer sozialen Organisation zu verdanken. Aufgrund einer fein abgestuften Arbeitsteilung unter den oft Hunderttausenden von Individuen kann ein Insektenstaat viele Aufgaben gleichzeitig verrichten, seien es Futtersuche, Nestbau, Nest- und Territorialverteidigung, Reproduktion oder Brutaufzucht. Eine Ameisenkolonie funktioniert ökologisch wie ein Superorganismus, und das ist möglich, weil die Tiere ein höchst effizientes Kommunikationssystem entwickelt haben, das sich neben mechanischen Signalen, beispielsweise vibratorischer Art, vor allem chemischer Stoffe bedient.

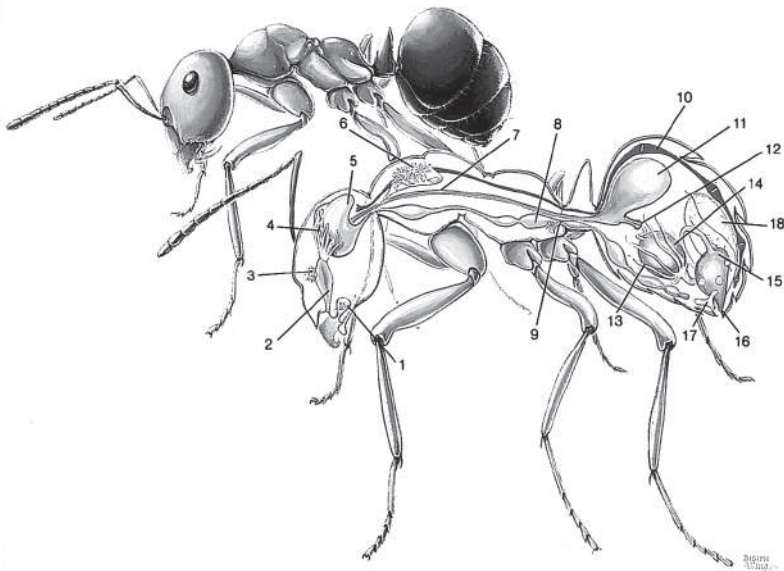


Abbildung 1: Ameisen sind vollgepackt mit Drüsenpaketen, in denen sie Abwehrsekrete und chemische Verständigungssignale produzieren. Ein solches Drüsensystem ist hier als Teil der inneren Anatomie einer *Formica*-Ameise dargestellt. Drüsen und die damit verbundenen Strukturen liegen entlang des Verdauungstraktes und des Nervensystems: (1) Mandibulardrüse; (2) Schlund; (3) Propharyngealdrüse; (4) Postpharyngealdrüse; (5) Gehirn; (6) Labialdrüse; (7) Speiseröhre; (8) Nervensystem; (9) Metpleuraldrüse; (10) Herz; (11) Kropf; (12) Proventriculus; (13) Malpighische Gefäße; (14) Mitteldarm; (15) Enddarm; (16) After; (17) Dufoursche Drüse; (18) Giftdrüse im Reservoir. Bild von Katherine Brown-Wing, aus: Hölldobler and Wilson, 1994.

Chemische Kommunikation

Eine Ameisenarbeiterin kann man wahrlich als eine chemische Fabrik bezeichnen, denn sie ist vollgepackt mit exokrinen Drüsen (Abb. 1), und in vielen von ihnen werden Signal-Substanzen, sogenannte Pheromone, produziert. Werden diese Stoffe nach außen abgegeben und von einer Nestgenossin mittels der olfaktorischen Rezeptoren auf den Antennen wahrgenommen, lösen sie bei dieser Ameise ein bestimmtes Verhalten aus. Wir sprechen deshalb auch von chemischen Auslösern. Viele Ameisenarten produzieren in den Mandibeldrüsen, Dufour-Drüsen oder anderen Drüsen Alarmpheromone. So bewirkt beispielsweise Undekan, das aus der Dufour-Drüse vieler Arten der Unterfamilie For-

micinae abgegeben wird, eine Gefahrenalarmierung (Hölldobler and Wilson, 1990). Damit nun aber nicht durch kleine lokale Störungen, die nur eine oder wenige Arbeiter zur Alarmierung veranlassen sollen, die ganze Kolonie in Unruhe versetzt wird, ist es wichtig, daß die Alarmwirkung schnell abklingt und die Reichweite des Alarms nicht sehr groß ist. Dies läßt sich einerseits durch eine aus Moleküleigenschaften resultierende hohe Diffusionsrate und andererseits sinnesphysiologisch durch nicht zu niedrige Reizschwellen der alarmierten Tiere erreichen. So besitzt beispielsweise die Alarmsubstanz (4-Methyl-3-heptanon aus der Mandibeldrüse) einer Arbeiterin der Ernteameise aus Florida (*Pogonomyrmex badius*) eine Reichweite von maximal 6 Zentimetern. Dieser Bereich ist innerhalb von 13 Sekunden erreicht, und innerhalb von 35 Sekunden ist das Signal wieder erloschen. Bei stärkerer Beunruhigung und somit größerer Gefahr wird eine größere Reichweite und Dauer des Alarms durch eine vermehrte Zahl von direkt alarmierenden Tieren, also durch Erhöhung der freigesetzten Alarmstoffe, möglich (Bossert and Wilson, 1963).

Die exokrinen Drüsensekrete von Ameisen sind oft außerordentlich komplex. Die Mandibeldrüsen der afrikanischen Weberameise *Oecophylla longinoda* enthalten über 30 verschiedene Stoffe, die in koloniespezifischen Mengenverhältnissen vorkommen (Bradshaw, Baker and Howse, 1979). Das Mandibeldrüsensekret dient auch hier als Alarmpheromon, und das Stoffgemisch reguliert die zeitliche Abfolge von Orientierung, Attraktion und Aggression der Ameisen. Es haben also nicht alle Komponenten eines chemischen Kommunikationssignals dieselbe funktionelle Bedeutung. In vielen Fällen fungiert nur eine Substanz als unspezifischer, anonymer Auslöser, während die zusätzlichen Komponenten das Signal spezifizieren (Hölldobler and Carlin, 1987). Wie bereits erwähnt, wirkt Undekan bei vielen Arten der Unterfamilie Formicinae als Alarmsignal, und es ist auch die in der Du-four-Drüse am häufigsten vertretene Substanz. Diese Drüse enthält aber noch andere Kohlenwasserstoffe, die in artspezifischen Gemischen vorkommen (Morgan, 1984). Es ist möglich, daß diese Spezifizierung von verhaltensauslösenden chemischen Signalen eine Art von Signalmodulation darstellt. Ein modulatorisches Signal löst selbst keine Verhaltensreaktion aus, beeinflusst aber die Reaktion auf einen verhaltensauslösenden Schlüsselreiz (Markl, 1985; Hölldobler, 1984). In jüngerer Zeit hat man eine ganze Reihe solcher Kombinationen von anonymen Auslösern mit spezifizierenden Modulatoren in der chemischen Kommunikation von Ameisen gefunden (Hölldobler, 1995).

Die Information eines chemischen Signals muß nicht auf das Stoffgemisch einer einzigen Drüse beschränkt sein. Mehrere Drüsen können zusammenwirken, um eine Verhaltensreaktion zu steuern. Die Spuren der Ernteameisen (*Pogonomyrmex*), die zu reichen Futtersammelplätzen führen, enthalten relativ unspezifische Rekrutierungssignale (Pyrazine) aus der Giftdrüse und art- und koloniespezifische Gemische von Kohlenwasserstoffen aus der Dufour-Drüse (Regnier, Nieh and Hölldobler, 1973). Rekrutierung von Neulingen wird nur durch die flüchtigen Pyrazine ausgelöst, die langanhaltenden Kohlenwasserstoff-Gemische dienen zur Identifizierung und als Orientierungssignale.

Ameisen verständigen sich, wie bereits erwähnt, aber nicht nur mittels chemischer Signale, auch mechanische Stimuli, wie beispielsweise taktile oder vibratorische Reize, oder Bewegungsmuster spielen bei der Kommunikation im Ameisenstaat eine wichtige Rolle, und häufig werden sogar Signale verschiedener Sinnesmodalitäten kombiniert. Durch die Kommunikationssignale wird eine komplexe Arbeitsteilung geregelt. Die erstaunliche Kooperation unter den Arbeiterinnen wird uns besonders eindrucksvoll beim Nestbau der Weberameisen (*Oecophylla*) vorgeführt.

Die Kommunikation der Weberameisen

Die Weberameisen (*Oecophylla longinoda*) gehören in den südlich der Sahara gelegenen Wäldern zu den Herrschern in den Baumkronen, ähnlich wie die in Asien und Australien vorkommende Schwesternart *Oecophylla smaragdina*. Ihre ausgewachsenen Kolonien erreichen gewaltige Ausmaße und bestehen aus einer einzigen Königinmutter und mehr als einer halben Million Töchter, den Arbeiterinnen. Sie bauen Blattzeltner, wobei sie in bemerkenswerter Arbeitsteilung ihre Larven als Spinnschiffchen benützen und mit larvaler Spinnseide die Blätter »zusammenweben« (Abb. 2 und 3). Die Arbeiterinnen formen hierbei Arbeitsgruppen, die in koordinierter Weise die Blätter zu Zeltformen arrangieren. So werden lange Arbeitskette gebildet, bei denen sich mehrere Ameisen aneinanderklammern, so daß auch weiter auseinanderstehende Blätter beigezogen werden können. Ist das geschafft, halten die Ameisen die Blattränder fest, bis eine andere Arbeitsgruppe mit Hilfe der Larven, die als Spinnschiffchen verwendet werden, die Blätter fest »verwebt« hat: Die Larven geben nämlich aus der Labial-



Abbildung 2: Weberameisenarbeiterinnen bilden mit ihren eigenen Körpern Ketten, mit deren Hilfe sie während des Nestbaus große Zwischenräume überbrücken und Blätter zusammenziehen können. Aus: Hölldobler and Wilson, 1994.

drüse Seidensekret ab, das an der Luft zu einem klebrigen Faden erhärtet. Hierzu werden die Larven von den Weberarbeiterinnen zwischen den Blatträndern hin- und herbewegt und dabei laufend mit den Antennen betriert. Dieses taktile Signal scheint der Kommunikation zwischen Arbeiterin und Larve zu dienen (Hölldobler and Wilson, 1990). Eine ausgewachsene Kolonie lebt in 100 bis 200 solcher Blattnester, die auf mehrere Nestbäume verteilt sind. In einem unserer Versuchsgebiete in Kenya schloß das Territorium einer der größten Kolonien 17 große Bäume auf einer Bodenfläche von annähernd 1600 Quadratmetern ein (Hölldobler, 1979). Diese dezentralisierte Verteilung der Blattnester im Territorium erleichtert nicht nur ein effektives Beutesammeln, sondern ebenso das ökonomische Überwachen und Verteidigen der Territorialgrenzen.

Die Weberameisen verteidigen ihr Gebiet, als ob es sich um eine Festungsanlage handeln würde. Säugetiere und andere Eindringlinge werden sofort heftig angegriffen und Angehörige benachbarter Weberameisenkolonien, die in ihr Gebiet eindringen, zur Strecke gebracht. Sie vernichten auch die Arbeiterinnen der meisten anderen Ameisenarten und nahezu jede andere Insektenart, derer sie Herr werden können. Kämpfe zwischen benachbarten Weberameisenkolonien sind so

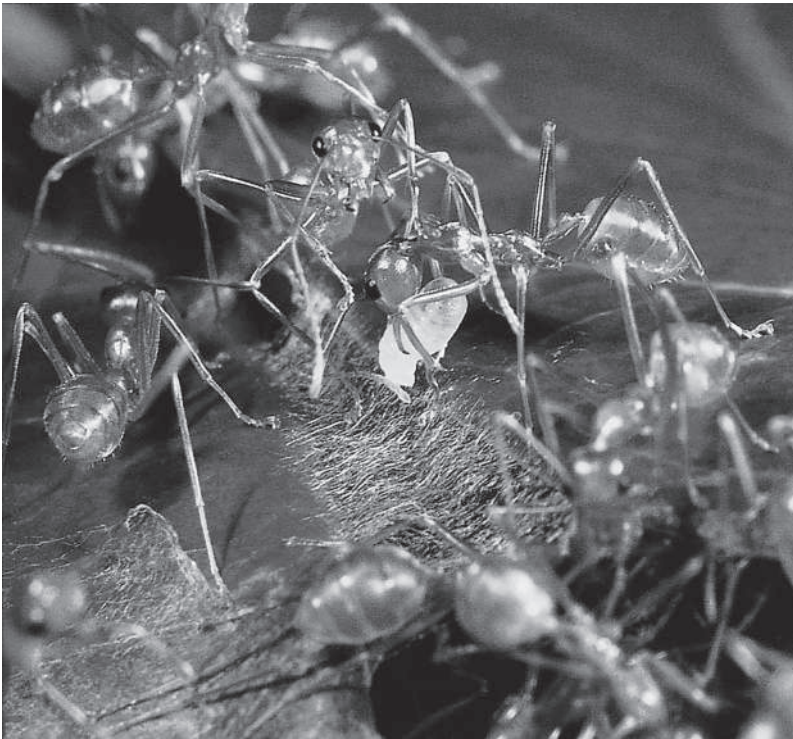


Abbildung 3: Im letzten Stadium des Nestbaus verbinden die Weberameisen die Blätter mit der Spinnseide der Larven. Eine Arbeiterin hält eine Larve des letzten Larvenstadiums in ihren Kiefern und bewegt sie hin und her, während die Larve einen fortlaufenden Seidenfaden aus ihren Kopfdrüsen abgibt. Tausende solcher Fäden werden angebracht und ergeben ein stabiles Netz. Aus: Hölldobler and Wilson, 1994.

schwerwiegend, daß sich dadurch schmale, unbesetzte Grenzkorridore, eine Art von ›*Oecophylla*-Niemandsländchen‹ bilden.

Alle diese kollektiven Aktionen, der Nestbau, die Futtersuche und die Verteidigung der Anlage, werden durch ein komplexes Kommunikationssystem gesteuert. Mindestens fünf verschiedene Verständigungssysteme zur Rekrutierung von Arbeiterinnen wurden entdeckt: um Nestgenossinnen zu neu aufgespürten Futterquellen zu rufen, neu erkundetes Areal zu besetzen, in neue Nester umzuziehen, territoriale Grenzen zu verteidigen und um Nestgenossinnen aus dem Nahbereich zu Hilfe zu rufen, etwa zur Überwältigung territorialer Eindringlinge

oder größerer Beuteobjekte. Obgleich die jeweiligen Informationen deutlich verschieden sind, bestehen die entsprechenden Signale oft aus denselben Pheromonen, die aus zwei oder drei Drüsenorganen stammen (Rektal-, Sternal- und Mandibeldrüsen), sie werden aber jeweils mit spezifischen stereotypen Bewegungsmustern oder taktilen Stimuli kombiniert. Das heißt, die Spezifität jedes Rekrutierungssystems wird im wesentlichen durch Kombination von chemischen mit taktilen und motorischen Signalen erreicht. So werden beispielsweise sowohl zur Rekrutierung zu Futterplätzen als auch zur Territorialverteidigung Orientierungs-Pheromone aus der Rektaldrüse eingesetzt. Territorialverteidigung wird jedoch spezifiziert durch ein schnelles Vor- und Zurückzucken der rekrutierenden Arbeiterin, wann immer sie einer Nestgenossin begegnet. Sie nimmt dabei eine aggressive Haltung ein, die Mandibel geöffnet und den Hinterleib nach oben gerichtet. Dieses Verhaltensmuster gleicht sehr genau den aggressiven Intentionsbewegungen, die *Oecophylla*-Arbeiterinnen ausführen, bevor sie sich mit ihren Gegnerinnen verbeißen. Wir nehmen deshalb an, daß dieses Bewegungsmuster im Laufe der Evolution als Signal ritualisiert wurde, man kann es also als ein symbolisches Aggressionssignal bezeichnen. Die Nestgenossin wird auf diese Weise motiviert, entlang der Orientierungsspur zur Invasionsstelle zu laufen. Bei der Rekrutierung zu Futterplätzen wird dagegen ein ganz anderes Bewegungsmuster eingesetzt. Begegnet die rekrutierende Ameise einer Nestgenossin, so bewegt sie den Kopf hin und her, wobei sie die Mandibel geöffnet und die Unterlippe meist ausgestülpt hält. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Ameisen beim Beginn des Mund-zu-Mund-Futterraustausches (Regurgitation). Der Schluß liegt nahe, daß auch in diesem Fall eine Intentionsbewegung zum Kommunikationssignal ritualisiert wurde (Hölldobler and Wilson, 1978).

Mit Hilfe dieses komplexen Kommunikationssystems etablieren und erhalten die *Oecophylla*-Kolonien ihre riesigen, dreidimensionalen Territorien, die sie außerdem mit Tröpfchen aus der Rektalblase (die unabhängig vom Rektaldrüsensekret abgegeben werden können) gleichmäßig markieren. In einer Reihe verschiedener Experimente konnten wir nachweisen, daß diese Rektalblasensekrete koloniespezifische Markierungen darstellen und als echte territoriale Pheromone fungieren (Hölldobler, 1979; Hölldobler and Wilson, 1978).

Kommunikation und territoriale Strategien

Ameisenvölker konkurrieren um Lebensraum, Nestplätze und Futterquellen, und dieser Konkurrenzkampf kann bisweilen zu kriegsähnlichen Auseinandersetzungen führen. Das ist jedoch nicht immer so, denn in Freilandforschungen wurde entdeckt, daß Insektenstaaten, abhängig von der Verteilung der ökologischen Ressourcen, sehr verschiedene Strategien der Territorialverteidigung einsetzen, die in erstaunlicher Weise einem ökonomischen Kosten-Nutzen-Prinzip folgen (Hölldobler and Lumsden, 1980). Ökologische Verteilungsmuster und die ökonomische Aufteilung und Verteidigung von Lebensraum basieren auf komplexen Kommunikationsmechanismen, mit deren Hilfe der Insektenstaat Nachbarsozietäten bewertet und dementsprechend seine territoriale Taktik anpaßt.

Die Aufteilung von Raum zwischen Ameisenkolonien einer Art reduziert aggressive Konfrontationen unter Nachbarvölkern. Das Muster der Raumaufteilung kann jedoch sehr verschieden sein und hängt weitgehend von der Sammelstrategie der entsprechenden Kolonien ab. Wie bereits erwähnt, jagen *Oecophylla*-Arbeiterinnen in ihrem Nestterritorium zufällig verteilte Beutetiere. Daher ist das gesamte Sammelgebiet, in dem die Beutetiere vorkommen, eine zusammenhängende Ressource, und deshalb werden Konkurrenten aggressiv vom Territorium ausgeschlossen.

Im Gegensatz dazu beuten einige Ernteameisen, wie etwa *Pogonomyrmex barbatus* und *P. rugosus*, die zu den häufigsten Ameisenarten im Südwesten der USA gehören, geklumpfte und relativ stabile Futterquellen aus, beispielsweise dichte, samenproduzierende Pflanzenstände oder auch flache Bodenmulden, in denen regelmäßig zahlreiche Pflanzensamen zusammengeweht werden. Futtersuchende Arbeiterinnen dieser Arten verlassen das Nest oft auf fest angelegten Straßen, von denen aus sie dann kürzere Suchexkursionen unternehmen, um dann später auf ihnen wieder heimzukehren. Das Straßensystem großer, gut etablierter Kolonien ist erstaunlich stabil, es erstreckt sich oft über 40 Meter und ist mit einer Palette art- und koloniespezifischer chemischer Signale markiert (Hölldobler, 1976).

Das Neststraßensystem führt zu relativ stabilen Ernteplätzen, es hat aber noch eine weitere wichtige ökologische Bedeutung. Untersuchungen im Freiland haben gezeigt, daß durch die Kanalisierung der Sammlerinnen entlang der Straßen massive aggressive Konfrontationen mit

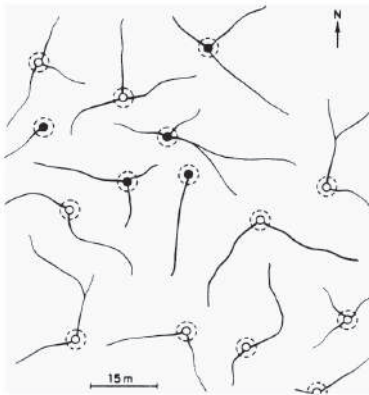


Abbildung 4: Straßenterritorien der Ernteameisen *Pogonomyrmex barbatus* und *Pogonomyrmex rugosus* im Versuchsgebiet in Arizona. Ausgefüllte Kreise: *P. barbatus*; offene Kreise: *P. rugosus*. Beide Arten zeigen starke intra- und interspezifische Territorialität. Aus: Hölldobler and Lumsden, 1980.

Nachbarkolonien vermieden werden. Wir haben niemals gesehen, daß sich Dauerstraßen von konspezifischen Nachbarkolonien kreuzen (Abb. 4). Wenn man jedoch experimentell zwei Dauerstraßen von Nachbarvölkern in Kontakt bringt, dann führt das meist zu heftigen Konfrontationen, wobei zahlreiche Ameisen bis zum Tod kämpfen. Bei ungestörten Bedingungen beschränken sich aggressive Begegnungen auf Einzelkämpfe, freilich kann es allerdings auch dann zu schweren Verletzungen oder gar zum Tod kommen. Von all unseren Untersuchungen können wir schließen, daß die Dauerstraßen sowie die unmittelbare Umgebung des Nestes, der sogenannte Nesthof, das aggressiv verteidigte Territorium von *Pogonomyrmex rugosus* und *P. barbatus* darstellen.

Kämpfe innerhalb des Territoriums sind deutlich intensiver als in den peripheren Zonen. Dabei ist eine Beobachtung besonders erwähnenswert. In einer Reihe von Experimenten haben wir Ameisen auf die Dauerstraßen oder den Nesthof von Nachbarkolonien versetzt. Wie zu erwarten, wurden die »Eindringlinge« sofort heftig angegriffen. Der Kampf nahm aber meist den Verlauf, daß die fremden Ameisen von den Verteidigerinnen vom Nestterritorium weggezerrt oder sogar weggetragen und nach einigen Metern, manchmal aber auch erst nach fast 20 Metern, losgelassen wurden. Die heimischen Arbeiterinnen kehrten schnell zu ihrem Nest zurück, während die versetzten Ameisen lange umherschauten und oft nicht nach Hause fanden (Hölldobler, 1976). Aus den Ergebnissen dieser und ähnlicher Versuche können wir schließen, daß die Intensität der territorialen Aggression abnimmt, je weiter entfernt von der Kernzone des Territoriums die Begegnung stattfindet.

Ogleich also das Dauerstraßensystem von *Pogonomyrmex*-Arten der Ausbeutung von geklumpten und relativ stabilen Futterquellen dient, wird der Straßenplan einer Kolonie wesentlich vom Straßenplan der Nachbarkolonien beeinflusst. Wenn sich Straßen zweier Kolonien zu nahe kommen, führt das zu zunehmenden Kämpfen und schließlich zur Verlegung von einer oder beiden Straßen. Kosten-Nutzen-Modelle eines ökonomischen Straßenterritorialsystems stimmen sehr gut mit den bei *Pogonomyrmex* gefundenen Ergebnissen überein (Hölldobler and Lumsden, 1980). Neue Futterquellen, die noch nicht von Konkurrenten entdeckt sind, werden schnell mit Hilfe eines effektiven chemischen Rekrutierungssystems erschlossen und besetzt. Die Bedeutung der chemischen Rekrutierungskommunikation bei Ernteameisen wird besonders im Zusammenhang mit der starken intra- und interspezifischen Konkurrenz um dieselben Futterquellen deutlich. Hierbei hängt die Rekrutierungsaktivität nicht nur von einer Reihe von Qualitäten der Futterquelle ab, wie etwa dem Abstand vom Nest, der Dichte des Samenfalls, der Größe der Samen, sondern auch von der Gegenwart, Nähe oder Abwesenheit von Konkurrenten an der Futterquelle (Hölldobler, 1976). Ogleich die Territorien von *Oecophylla* und *Pogonomyrmex* verschiedene Baupläne haben, sind in beiden Fällen die Territorialgrenzen relativ stabil, wenngleich es auch bei ihnen zu Veränderungen kommen kann, wenn beispielsweise die Futterressourcen knapper werden oder neue Konkurrenzsituationen entstehen.

Interkoloniale Kommunikation

Am Beispiel der Honigameise *Myrmecocystus mimicus* soll eine weitere territoriale Strategie erläutert werden, die dadurch charakterisiert ist, daß bei ihr die territorialen Grenzen sehr flexibel bleiben. In diesem Fall verteidigen die Ameisen meist nur den Teil ihres Aktionsraumes, in dem sie gerade erfolgreich Futter erbeuten.

Die Honigameise ist weit verbreitet im Südwesten der USA, und wie alle Arten der Gattung *Myrmecocystus* hat sie eine besondere Honigtopf-Kaste. Dies sind lebende Vorratssäcke, die fast bewegungslos von der Decke der Nestkammern hängen. Ihr Kropf ist prall gefüllt mit flüssiger Nahrung, die die Sammlerinnen während der Regenzeit im Überfluß einbringen. Während der kargen Trockenzeit geben die Honigtöpfe ihre Vorräte zurück an die Nestgenossinnen (Abb. 5).

Eine wesentliche Futterquelle von *M. mimicus* sind Termiten. Die räumliche und zeitliche Verteilung der unterirdischen Termitengalerien, die reiche, geklumpfte Futterquellen darstellen, ist ganz zufällig und nicht vorauszubestimmen. Da es offensichtlich unökonomisch ist, ein Gebiet zu verteidigen, aus dem zu einer gegebenen Zeit nur wenig Energie zu gewinnen ist, grenzen *M.-mimicus*-Kolonien in der Regel ihre Sammelgebiete nicht mit festen Territorialgrenzen ab. Das führt oft zu einander weit überschneidenden Aktionsbereichen von Nachbarvölkern und somit zu häufigen Konfrontationen. Wenn diese feindlichen Begegnungen immer zu heftigen Beißkämpfen führten, wie dies bei vielen anderen Ameisenarten mit absoluten Territorien der Fall ist, dann würden jedesmal große Verluste an Arbeiterinnen die Folge sein. Diese Energieeinbuße wäre wohl meist größer als der Energiegewinn. Das hat offensichtlich zur Evolution von ritualisierten territorialen Turnieren geführt, mit denen *M.-mimicus*-Völker nicht nur ihre räumlich-zeitlichen Territorien verteidigen, sondern bei denen sie auch die Stärke ihres Konkurrenten messen und ihre territoriale Taktik entsprechend anpassen (Hölldobler, 1981; Lumsden and Hölldobler, 1983).

Entdeckt eine *M.-mimicus*-Kundschafterin ein reiches Vorkommen von Termiten, etwa unter einem ausgetrockneten Kuhfladen, dann rekrutiert sie mit Hilfe chemischer und motorischer Signale eine Gruppe von Nestgenossinnen zu dieser Futterquelle. Sollte eine zweite *M.-mimicus*-Kolonie ebenfalls im selben Areal Futter suchen oder gar ihr Nest in der Nähe sein, dann kommt es häufig zu Turnieren, wobei die eine Kolonie der anderen den Zugang zur Futterquelle zu verwehren sucht. Im Extremfall wird das Turnier direkt über dem Nest der Nachbar Kolonie ausgetragen. Feindliche Turnierameisen platzieren sich vor dem Nesteingang und verwickeln alle Arbeiterinnen, die aus dem Nest kommen, in einen Schaukampf. Häufig kehren während des Turniers einzelne Ameisen zu ihrem Nest zurück, um Verstärkung zum Turnierkampf zu rekrutieren, während eine andere Gruppe von Nestgenossinnen die Termiten fängt und einträgt. Wenn die Futterquelle erschöpft ist und die Beuteaktivität in diesem Gebiet nachläßt, wird auch der Turnierkampf schwächer, bis sich schließlich die Eindringlinge in ihr eigenes Nestareal zurückziehen.

Obwohl oft Hunderte von Ameisen an diesen Turnierkämpfen beteiligt sind, beobachtet man sehr selten Beißkämpfe. Individuelle gegenereisiche Ameisen liefern sich ›Schaukämpfe‹, die nach einem stereotypen Ritual ablaufen (Lumsden and Hölldobler, 1983). Die Ameisen

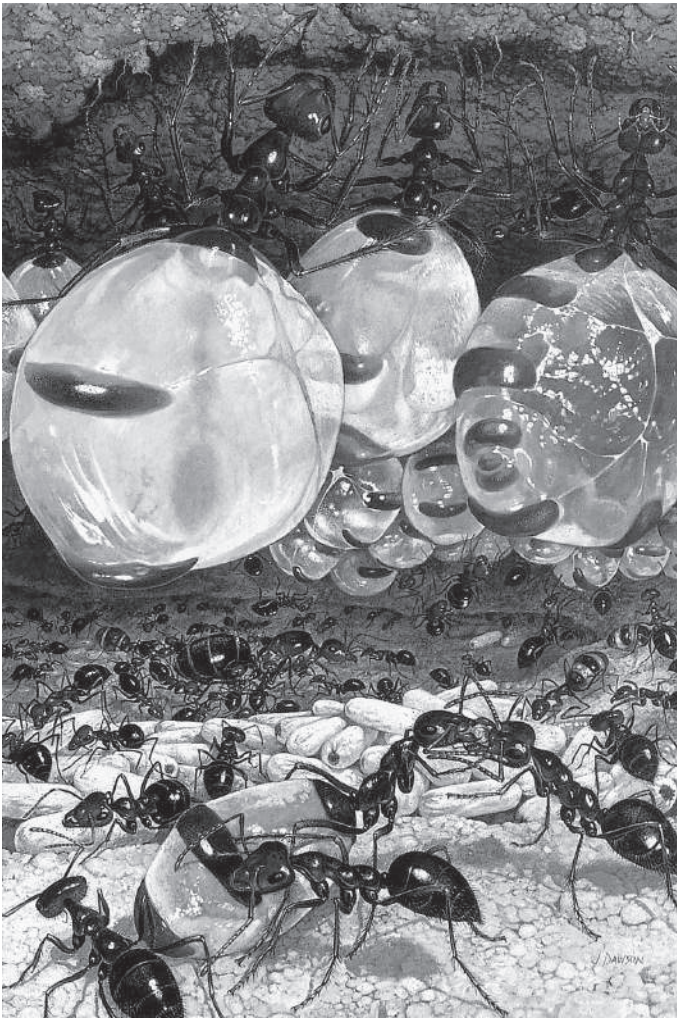


Abbildung 5: Honigtöpfe der Honigameisen hängen nahezu bewegungslos von der Decke der Nestkammern. Ihr Kropf ist prall gefüllt mit flüssiger Nahrung, die die Sammlerinnen im Überfluß einbringen. Wenn Futterknappheit herrscht, geben sie einen Teil dieser Flüssigkeit an ihre Nestgenossinnen ab; eine solche Fütterung findet gerade zwischen zwei Arbeiterinnen im Vordergrund statt. Die Königin ist hinter der Ansammlung von Puppenkokons und Larven zu erkennen. Bild von J. Dawson. Aus: Hölldobler and Wilson, 1994.

laufen auf Stelzenbeinen und heben Kopf und Hinterleib. Wenn sich zwei Gegnerinnen begegnen, konfrontieren sie sich zunächst Kopf an Kopf. Kurz darauf demonstrieren sie beide ihre Breitseite, wobei sie sich gegenseitig mit den Vorderbeinen stoßen und heftig mit den Antennen am Abdomen betrillern. Nach wenigen Sekunden trennen sich die Gegnerinnen wieder, wobei meist eine der Ameisen nachgibt, indem sie dem Breitseits-Imponieren der anderen ausweicht. Wenig später sind jedoch meist beide Ameisen in einen neuen Schaukampf mit einer anderen Gegnerin verwickelt.

Eine weitere Besonderheit dieser Schaukämpfe ist noch erwähnenswert. Wenn große und kleinere Arbeiterinnen in einem Schaukampf gepaart werden, dann weicht meist die kleine Ameise dem Breitseits-Imponieren der größeren Gegnerin. Häufig beobachteten wir, daß Turnierkämpferinnen sich nicht nur auf langgestreckten Stelzenbeinen bewegten, sondern zusätzlich ihren Hinterleib »aufpumpten«, so daß sich die Rückenplatten (Tergite) abhoben und somit die Ameisen deutlich größer erschienen. Andere Ameisen bestiegen während des Schaukampfes kleine Steinchen, was ihnen das Bedrohen größerer Gegnerinnen erleichterte. Schließlich verglichen wir bei fünf ausgewachsenen *M.-mimicus*-Kolonien die Größenverteilung der Stichproben von je etwa 100 Turnierameisen und 100 Sammelameisen: Die Turnierameisen waren immer signifikant größer. Diese Beobachtungen sind wichtig, wenn wir im folgenden Dominanz und Kommunikation zwischen *M.-mimicus*-Kolonien in einer Population erörtern.

Wenn man mehrere Kolonien über einen längeren Zeitraum beobachtet, stellt man fest, daß einige Völker häufiger durch Turniere in ihrer Sammelaktivität eingeschränkt werden als andere. Während der Turniere laufen Kundschafter beider gegnerischen Kolonien wiederholt zu ihren Nestern zurück und rekrutieren Verstärkung zum Turnierplatz. Gewöhnlich löst die Ankunft von Verstärkung der einen Kolonie die Rekrutierung von weiteren Turnierameisen in der anderen Kolonie aus. Sollte jedoch die Reserve eines Volkes erschöpft sein, dann kann sich das Turnier in Richtung der schwächeren Kolonie verschieben. Im Extremfall, etwa wenn eine der Kolonien noch nicht ausgewachsen ist, bricht das Turnier sehr schnell ab, und die wesentlich stärkere Kolonie führt einen Raubzug gegen die schwächere Kolonie aus. Bei dieser Gelegenheit kommt es anfangs zu schweren, meist tödlichen Beißkämpfen, wobei gleichzeitig andere verteidigende Arbeiterinnen in hektischer Aktivität versuchen, den Eingang ihres Nestes mit

einem ein bis drei Zentimeter hohen Sandhügel zu verschließen, um vielleicht chemische Nestmarken zu verdecken. Manchmal gelingt es ihnen, auf diese Weise einen Raubzug abzuwehren. Hat die überfallene Kolonie damit keinen Erfolg, dann ist das Volk meist verloren. Ihre Königin wird von der Siegerkolonie getötet oder vertrieben, und die Brut und die Honigtöpfe werden in das Siegernest, das bisweilen über 40 Meter entfernt sein kann, transportiert. Aus Versuchen im Laboratorium wissen wir, daß unverletzte Tiere im fremden Nest weiterhin als Honigtöpfe dienen, und daß die Arbeiterinnen, die aus den geraubten Puppen schlüpfen, für das fremde Volk arbeiten. Das ist echte, intraspezifische Sklaverei, die sich aus territorialen Zusammenstößen entwickeln kann. Intraspezifische Raubzüge entstehen aber nicht nur aus dem Ungleichgewicht eines territorialen Turniers. Späherameisen großer *M.-mimicus*-Völker kundschaften regelrecht kleine Kolonien aus und rekrutieren einen Raubzug zum Überfall dieser Nester.

Diese und andere Beobachtungen legten den Schluß nahe, daß Nachbarkolonien ihre Stärke »abschätzen« und entsprechend der gewonnenen Information entweder Verstärkung rekrutieren, um den »Status quo« zu halten, oder die Auseinandersetzung bis zum Raubzug eskalieren, oder aber den schnellen Rückzug antreten, um einen eventuellen Raubüberfall abzuwehren. Unsere bisherigen Daten erlauben uns, vor allem zwei Modelle vorzuschlagen, die dieses komplexe Gruppenverhalten erklären. Die Modelle beruhen auf einfachen Algorithmen, wobei wir im ersten Modell postulieren, daß die Turnierameisen das Zahlenverhältnis von Nestgenossen und Nestfremden im Turnier abschätzen und daraus auf die Volksstärke des Gegners schließen (Kopfstärkenzählung). Während des Turniers begegnen die Ameisen in zufälliger Folge Nestgenossinnen oder Gegnerinnen. Ist es eine Nestgenossin, zeigen sie das oft mit einem kurzen Zuckverhalten an, ist es aber eine Gegnerin, so folgt aus einer »Kopf-an-Kopf«-Konfrontation der Breit-schaukampf, der gewöhnlich nur wenige Sekunden dauert. Jede Begegnung mit einer Nestgenossin erhöht die Bereitschaft zur Eskalation, jede Begegnung mit einer Gegnerin schwächt diese Bereitschaft und verstärkt dagegen die Tendenz zum Rückzug. Feldversuche zeigten jedoch, daß nicht alle Turnierameisen diese Information sammeln. Es scheint vielmehr nur eine kleine Gruppe von Erkundungsameisen zu sein, die auch Verstärkung rekrutieren, wobei wiederum chemische und motorische Signale eingesetzt werden.

Im zweiten Modell wird angenommen, daß die Ameisen die Größe

ihrer individuellen Gegner messen und daraus Informationen über den Entwicklungszustand der gegnerischen Kolonie erhalten (Kastenzustandsschätzung). Die Kastenzustandsschätzung scheint vor allem für kleine Kolonien effektiver zu sein. Wir wissen, daß nur ausgewachsene Völker eine große Anzahl von großen Arbeiterinnen produzieren können, und wir haben gezeigt, daß große Arbeiterinnen bevorzugt im Turnier eingesetzt werden. Zahlreiche Einzelbildanalysen von Film- und Video-Aufnahmen der Schaukämpfe deuten darauf hin, daß gegnerische Ameisen tatsächlich einander Maß nehmen. Eine häufige Begegnung mit großen Gegnerinnen signalisiert, daß die gegnerische Kolonie stark ist, dagegen verraten viele kleine Gegnerinnen, daß sie einer Kolonie in der Entwicklungsphase angehören. Damit wäre auch zu erklären, warum Bluff bei diesen Schaukämpfen eine große Rolle spielt. Wie schon erwähnt, laufen die Ameisen während der Turnirkämpfe auf gestreckten Beinen, heben den aufgeblähten Hinterleib nach oben und besteigen, wann immer möglich, kleine Steinchen, von denen aus sie ihre Breitseite der Gegnerin präsentieren.

Territorien eines Ameisenvolks werden *gemeinsam* verteidigt, wobei in der Regel nur die sterilen Arbeiterinnen eingesetzt werden. Wegen der Arbeitsteilung zwischen reproduktiven Individuen und sterilen Arbeiterkasten kann eine Kolonie riskieren, daß Arbeiterinnen ein Territorium bis zum Tod verteidigen. Durch den Tod von Arbeiterinnen verliert das Volk keine reproduktive Einheit, sondern erleidet eine Energie- und Arbeitseinbuße. Dieser Verlust wird jedoch oft durch den Gewinn zusätzlicher Ressourcen kompensiert. Dabei sollte ein Territorium so angelegt sein, daß seine Erhaltung ökonomisch ist, das heißt, die Territorialverteidigung sollte auf lange Sicht mehr Energie einbringen als kosten. Tatsächlich deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, daß diese Gegebenheiten erfüllt sind.

Die schärfsten Konkurrenten eines Ameisenvolkes sind andere Völker derselben Art. Wir finden zwar innerhalb einer Art unterschiedliche territoriale Strategien; ausgewachsene Völker derselben Art besetzen jedoch dieselben ökologischen Nischen. Es ist deshalb nicht überraschend, daß Konkurrenz und territoriale Aggression in der Regel am stärksten zwischen Völkern derselben Art zu beobachten sind. Dem steht nicht entgegen, daß man beträchtliche ökologische Überschneidungen, die zur interspezifischen Territorialität führen, auch zwischen phylogenetisch nahe verwandten Arten und bisweilen zwischen Arten, die verschiedenen Gattungen oder gar noch weiter ent-

fernten Gruppen angehören, findet: Die Weberameisen (*Oecophylla*) sind dafür ein gutes Beispiel. Sie verteidigen ihre riesigen Territorien nicht nur gegen konspezifische Konkurrenten, sondern sie verhalten sich nahezu ebenso aggressiv gegen eine Reihe anderer Ameisenarten (Hölldobler and Wilson, 1990; Hölldobler and Wilson, 1994).

Die Untersuchungen zur Vielfalt der territorialen Strategien bei Ameisen, die einem ökonomischen Kosten-Nutzen-Prinzip folgen, machen deutlich, daß durch den Kommunikationsprozeß von vielen Einzeltieren die Sozietät Eigenschaften eines problemlösenden Systems – manche sagen sogar kognitiven Systems – entwickeln kann, das weit die Fähigkeiten der Individuen eines Insektenstaates übersteigt. Die Aktivitäten der Einzeltiere werden im Insektenstaat koordiniert zu einem größeren Ganzen zusammengefaßt. In der Tat wird heute in informationstheoretischen Modellen der Superorganismus Insektenstaat mit einem Gehirn verglichen und die Kommunikation zwischen Individuen der Sozietät mit der von Nervenzellen im Zentralnervensystem.

Eine Schlußbemerkung

Es ist wie bei den Menschen: Wo immer in der Natur kooperierende Gruppen oder Sozietäten evolvierten, dort findet man auch Konflikte, das heißt, das Diskriminieren, das Abstoßen oder gar Attackieren des nicht dazugehörenden, gruppenfremden Artgenossen. In der Tat, man kann die Evolution des kooperativen Verhaltens bzw. Helfer-Verhaltens oder Bio-Altruismus nicht getrennt von der Evolution des innerartlichen Konflikts oder Antagonismus diskutieren. Beide Phänomene haben dieselben soziobiologischen Wurzeln: Sie werden vom Imperativ der Maximierung der evolutionären Fitneß bestimmt.

Das Ablehnen des Fremden und das Akzeptieren des Familiären spielt in der Soziobiologie eine zentrale Rolle. Das gilt für Insektenstaaten ebenso wie für die sozialen Gruppen der Vögel, der Säugetiere und vor allem der Primaten, also der Ordnung, zu der die Affen, Menschenaffen und der Mensch gehören.

Vor allem, wenn der Konkurrenzdruck zwischen den Gruppen wesentlich stärker ist als die interindividuelle Konkurrenz innerhalb der Gruppe, wird Kooperation innerhalb der Gruppe gefördert. Wir finden Beispiele bei sozial lebenden Säugetieren, vor allem bei den Primaten, aber auch bei den sozialen Insekten. In vielen hochentwickelten

Insektenstaaten hat sich das besonders manifestiert. Die Individual- und Sippenselektion hat an Bedeutung verloren, und an ihre Stelle trat eine koloniespezifische Selektion. Mit anderen Worten: Der Konflikt zwischen konkurrierenden Sozietäten ist wesentlich stärker als der Konflikt um Fitneßmaximierung innerhalb der Sozietäten.

Hier mögen also zum Teil die evolutionären Wurzeln von Fremdenfeindlichkeit und Krieg liegen. Christian Vogel, der leider viel zu früh verstorbene Anthropologe und Soziobiologe aus Göttingen, spricht von den soziobiologischen Wurzeln der »doppelten ingroup/outgroup Moral«. Es gibt keine Zweifel, innerartliches aggressives Verhalten ist weit verbreitet in der Natur, auch in der Natur des Menschen, und es ist für uns heute schwer zu verstehen, wie man das – besonders in Kreisen der Sozialwissenschaften und Behavioristen – vor allem in den 1960er und 1970er Jahren bestreiten konnte. Genetisch determinierte Verhaltensprogramme, die im passenden Kontext Aggression abrufen, sind aus offensichtlichen Gründen von der Selektion begünstigt worden. Hier kann man auch unsere archaischen Vorfahren nicht ausschließen. *Homo sapiens* wäre, hätten die Kultur-Anthropologen recht, die im Menschen ein von Natur aus friedvolles Wesen sehen, das nur durch die Kultur des Besitzes verdorben worden sei, wahrhaftig die einzige in Gruppen lebende, futterjagende und futtersammelnde Art, die sich gegenüber ihren Konkurrenten friedlich verhält, wenn es um die Ausbeutung limitierter Ressourcen geht. Wie eine solche Taktik der absoluten Friedfertigkeit evolutionsstabil bleiben soll, entgeht dem Evolutionsbiologen.

Obleich also die Evidenzen sehr dafür sprechen, daß Aggression in der Natur des Menschen im Laufe der Evolution fest verankert worden ist und einhergehend mit der sozialen Evolution, so wird die jeweilige Auswirkung dieses Evolutionsmerkmals durch kulturelle Prozesse bestimmt. Edward O. Wilson von der Harvard University sieht im modernen Krieg ein typisches Beispiel einer »hypertrophierten biologischen Prädisposition«, die einzig durch Vernunft und Einsicht und durch kulturelle Instrumente unter Kontrolle gebracht werden kann. In der Tat, wenn wir angeborene Aspekte des menschlichen Verhaltens erörtern, müssen wir uns immer im klaren sein, was David Hume (1741) mit Nachdruck betonte, als er vom »naturalistischen Fehlschluß« (*naturalistic fallacy*) sprach: »Was ist bestimmt nicht notwendigerweise das Soll.«

Homo sapiens ist eben die Primatenart, die Konrad Lorenz einmal

treffend als Kulturaffe bezeichnet hat. Wir sollten also in der Lage sein, evolutionsbiologischen Zwängen, die in ferner Vorzeit Anpassungsvorteile brachten (und deshalb von der Selektion begünstigt worden sind), in unseren modernen, kulturell bestimmten Sozietäten aber eindeutig maladaptiv sind, mit Hilfe von soziologischen, psychologischen, pädagogischen und anderen kulturellen Instrumenten entgegenzuwirken. Zugegeben, wir tun uns damit nach wie vor schwer; aber wir müssen damit erfolgreich sein, wenn die Menschheit als Ganzes überleben soll.

Literaturhinweise

- Bossert WH, Wilson EO: The analysis of communication among animals. *Theor. Biology* 5: 443-469, 1963.
- Bradshaw JWS, Baker R, Howse PE: Multicomponent alarm pheromones in the mandibular glands of major workers of the African weaver ant *Oecophylla longinoda*. *Physiol. Entomol.* 4: 15-25, 1979.
- Hölldobler B: Recruitment behavior, homerange orientation and territoriality in harvester ants, *Pogonomyrmex*. *Behav. Ecol. Sociobiol.* 1: 3-44, 1976.
- Hölldobler B: Territories of the African weaver ants *Oecophylla longinoda*: a field study. *Z. Tierpsychol.* 51, 201-213, 1979.
- Hölldobler B: Foraging and temporal-spatial territories in the honey ant *Myrmecocystus mimicus*. *Behav. Ecol. Sociobiol.* 9: 301-314, 1981.
- Hölldobler B: Evolution of insect communication. In Lewis T (ed.): *Insect communication*, pp. 349-377. Academic Press, London 1984.
- Hölldobler B: The chemistry of social regulation: Multicomponent signals in ant societies. *Proc Natl Acad Sci USA* 92: 19-22, 1995.
- Hölldobler B, Carlin NF: Anonymity and specificity in the chemical communication signals of social insects. *J. Comp. Physiol. A* 161: 567-581, 1987.
- Hölldobler B, Lumsden C: Territorial strategies in ants. *Science* 210: 732-739, 1980.
- Hölldobler B, Wilson EO: The multiple recruitment system of the African weaver ant *Oecophylla longinoda*. *Behav. Ecol. Sociobiol.* 3: 1-60, 1978.

- Hölldobler B, Wilson EO: *The Ants*, Cambridge (Mass.) und Heidelberg 1990.
- Hölldobler B, Wilson EO: *Ameisen – Die Entdeckung einer faszinierenden Welt*. Basel 1994.
- Lumsden C, Hölldobler B: Ritualized combat and intercolony communication in ants. *J. Theor. Biol.* 100: 81-98, 1983.
- Markl H: Manipulation, modulation, information, cognition: some of the riddles of communication. In Hölldobler B, Lindauer M (eds.): *Experimental behavioral ecology and sociobiology*. (Fortschritte der Zoologie, no. 31), pp. 163-194; and Sinauer Associates, Sunderland (Mass.), 1985.
- Morgan ED: Chemical words and phrases in the language of pheromones for foraging and recruitment. In Lewis T (ed.): *Insect communication*, pp. 169-194; Academic Press, London 1984.
- Regnier FE, Nieh M, Hölldobler B: The volatile Dufours's gland components of the harvester ants *Pogonomyrmex rugosus* and *P. barbatus*. *J. Insect Physiol.* 19: 981-992, 1973.

Die Autoren

MANFRED AYASSE, geboren in Essingen, studierte und promovierte in Tübingen im Fachbereich Biologie. Forschungsaufenthalte in chemischen und ökologischen Instituten in Hamburg, auf Öland bzw. in Uppsala/Schweden und in Tel Aviv begleiteten die Arbeit an seiner Dissertation über die chemische Kommunikation bei der Furchenbiene. Er habilitierte sich an der Universität Wien. 2002 folgte er einem Ruf für eine Professur am Institut für Experimentelle Ökologie der Universität Ulm und leitet seitdem die Arbeitsgruppe Chemische Ökologie. Von 2003 bis 2006 war Manfred Ayasse Präsidiumsmitglied bei der internationalen Gesellschaft für Chemische Ökologie. 2006 erhielt er den Landeslehrpreis Baden-Württemberg.

Sein Forschungsschwerpunkt ist die Identifizierung von chemischen Botenstoffen, die eine Bedeutung in der Kommunikation von Organismen haben. Dabei werden sowohl innerartlich wirksame Signale bei sozialen Insekten untersucht als auch Duftstoffe, die bei Interaktionen von Pflanzen und Tieren eine Rolle spielen, z.B. bei der Bestäuberanlockung oder bei der Samenausbreitung. Zu seinem Methodenspektrum zählen neben Verhaltensbeobachtungen elektrophysiologische Aufzeichnungen, chemische Analytik (Gaschromatographie, Massenspektrometrie) und die Methoden der Molekularbiologie.

DIETHARD K. BÖHME, 1941 in Boston geboren, studierte Chemie in Montreal, wo er auch promoviert wurde. Von 1969 an hatte er eine Forschungsprofessur an der York Universität in Toronto inne. Zahlreiche Förderpreise brachten seine Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Massenspektrometrie voran, so war er u. a. *A.P. Sloan Fellow*, *Humboldt-Forschungspreisträger* und *Killiam Research Fellow*. Seit 2001 leitet er seine Arbeitsgruppe an der York Universität als Inhaber eines *Canada Research Chair* in Physikalischer Chemie.

MANFRED EIGEN, geboren 1927 in Bochum, studierte Physik und Chemie in Göttingen und promovierte 1951 in Physikalischer Chemie. Er wurde 1958 wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft und war von 1964 bis zu seiner Emeritierung 1997 Direktor am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Man-

fred Eigen ist seit 1956 mit zahlreichen Preisen ausgezeichnet worden, 1967 als Krönung mit dem Nobelpreis für Chemie. Er erhielt zahlreiche Ehrendokortitel deutscher und ausländischer Universitäten, wurde mehrfach zum Präsidenten wissenschaftsfördernder Organisationen gewählt und ist Mitglied der namhaftesten wissenschaftlichen Gesellschaften und Akademien weltweit. Seit 2004 ist er Schirmherr des jährlich stattfindenden XLAB Science Festivals.

PETER FRATZL, geboren 1958 in Wien, studierte Physik in Wien und Paris und promovierte an der Universität Wien. Seine materialwissenschaftliche Forschung trieb er in den folgenden Jahren an Instituten in Österreich, Frankreich, Deutschland und Großbritannien voran. Sein erster Lehrstuhl an der Universität Leoben/Österreich war noch ganz im Fachbereich Physik angesiedelt. Seit 2003 ist er Direktor am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Abteilung Biomaterialien in Golm bei Potsdam. Hier wurde er u. a. zu einem gefragten Experten für Knochenstrukturen; seine Erkenntnisse fließen in die medizinische Forschung, z. B. zur Osteoporose, ein.

2004 erhielt er eine Honorarprofessur an der Humboldt-Universität zu Berlin, 2009 eine zweite an der Universität Potsdam. Seit 2007 ist er Mitglied der österreichischen Akademie der Wissenschaften. Für seine wegweisenden Forschungen im Bereich Bionik erhielt er 2008 zusammen mit Robert Langer den Max-Planck-Forschungspreis. 2010 wurde er von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit dem Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis für Spitzenforschung ausgezeichnet.

ANNA FREBEL wurde 1980 in Berlin geboren. Sie studierte Physik in Freiburg im Breisgau, anschließend setzte sie ihre Laufbahn konsequent im angelsächsischen Sprachraum fort. Sie promovierte am Mount-Stromlo-Observatorium der *Australien National University* in Canberra. Für ihre Arbeiten über die metallärmsten Sterne der Milchstraße erhielt sie 2007 den Charlene-Heisler-Preis für die beste australische Dissertation im Fach Astronomie und Astrophysik.

Um Beobachtungszeit an den weltweit leistungsfähigsten Teleskopen in den USA und Chile musste sie sich immer wieder bewerben und sich mit ihren Konzepten für die Beobachtungen der ältesten Sterne im Galaktischen Halo und Zwerggalaxien gegen KonkurrentInnen durchsetzen. Zwei Postdoc-Stipendien erlaubten ihr, ihre Forschungsinteressen zur »Stellaren Archäologie« und darauf bezogene kosmolo-

gische Fragestellungen voranzutreiben, zunächst in Austin, Texas, heute am *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics* in Cambridge/USA.

PETER GRÜNBERG, geboren 1939 in Pilsen, studierte in Frankfurt und Darmstadt Physik und wurde 1969 promoviert. Nach einem Forschungsaufenthalt in Ottawa/Kanada ging er an das neu gegründete Institut für Magnetismus im Forschungszentrum in Jülich. 1984 habilitierte er sich in Köln, 1986 gelang ihm der Nachweis der antiferromagnetischen Kopplung an Fe/Cr-Schichtsystemen. Zwei Jahre später folgte die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands, der heute in den meisten Festplattenlaufwerken ausgenutzt wird. Dem FZ Jülich hat das Patent Lizenzeinnahmen in Millionenhöhe eingebracht.

Peter Grünberg wurde zusammen mit Albert Fert 2007 der Nobelpreis verliehen. Bereits zuvor war er vielfach ausgezeichnet worden, u. a. 1998 mit dem Zukunftspreis des Bundespräsidenten und 2007 mit dem Japan-Preis, dem Wolf-Preis der israelischen *Wolf Foundation* und der Stern-Gerlach-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Ehrendoktorwürden erhielt er an der Ruhr-Universität Bochum (2003), der RWTH Aachen (2007), der Universität des Saarlandes, dem *Gebze Insitute of Technology*/Türkei (beide 2008) und der Universität Athen (2009).

ONUR GÜNTÜRKÜN, geboren 1958 in Izmir, studierte Psychologie an der Universität Bochum. Nach der Promotion ging er als Postdoktorand nach Paris und San Diego/USA. Er habilitierte sich in Konstanz und erhielt 1993 den Ruf an die Ruhr-Universität Bochum, wo er bis heute Professor für Biopsychologie ist. Er hat das Verständnis neuronaler Grundlagen psychischer Funktionen entscheidend vorangetrieben.

Dafür erhielt er u. a. den Alfred-Krupp-Förderpreis für junge Hochschullehrer (1995), die Ehrendoktorwürde der Universität Istanbul (2000), die Wilhelm-Wundt-Medaille der deutschen Gesellschaft für Psychologie (2006) und die große Verdienstauszeichnung des türkischen Parlaments (2009) und ist Mitglied der Deutschen Akademie Leopoldina.

BERT HÖLLDOBLER, geboren 1936 in Erling-Andechs, studierte Biologie und Chemie in Würzburg. Promoviert wurde er mit einer Arbeit über das soziale Verhalten der Holzameisen-Männchen. Sein For-

schungsgebiet baute er in den folgenden Jahren und Jahrzehnten mit Feilandbeobachtungen und ausgeklügelten Laborexperimenten weiter aus. Er habilitierte sich an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main, wo er 1971 als Zoologieprofessor berufen wurde. Doch verließ er Deutschland nach kurzer Zeit, um als Professor an der Harvard Universität zu forschen und zu lehren. 1989 nahm er den Ruf auf den Lehrstuhl für Verhaltensphysiologie und Soziobiologie an der Universität Würzburg an. Seit seiner Emeritierung im Jahr 2004 ist Bert Hölldobler Forschungs-Professor an der *Arizona State University* in Tempe/USA.

Zahlreiche Auszeichnungen spiegeln die große Anerkennung der wissenschaftlichen Gemeinschaft wider, u. a. der Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis der DFG (1992), der amerikanische Wissenschaftspreis (1987) und die Werner-Heisenberg-Medaille (2003) der Alexander von Humboldt-Stiftung, die Ehrendoktorwürde der Universität Konstanz (2000) und zuletzt die Lichtenberg-Medaille der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen (2010). Zusammen mit Edward O. Wilson gewann er 1991 den Pulitzer-Preis für *The Ants*, das bis heute unter den Top 30 der Sachbuch-Weltbestseller-Liste steht.

EVA-MARIA NEHER, geb. 1950 in Mülheim an der Ruhr, studierte Mikrobiologie und Biochemie an der Universität Göttingen. Nach ihrer Promotion erhielt sie ein Post-doc-Stipendium am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie und wechselte danach an die Medizinische Fakultät der Universität Göttingen. Nach einer mehrjährigen Familienpause erteilte Eva-Maria Neher an der Freien Waldorfschule Göttingen Experimentalunterricht in Biologie und Chemie und entwickelte das wissenschaftlich-didaktische Konzept zur EXPO-Ausstellung »Faszination Pflanzenzüchtung«. Sie ist Gründerin des XLAB – Göttinger Experimentallabor für junge Leute, dessen Leitung und Geschäftsführung sie seit 2000 innehat. Für ihr Engagement für die naturwissenschaftliche Bildung wurde ihr 2007 der Niedersächsische Staatspreis verliehen. 2009 erhielt sie eine Honorarprofessur an der Universität Göttingen.

HEINZ SAEDLER wurde 1941 in Bad Godesberg geboren und studierte Chemie, Biochemie und Genetik in Bonn, München und Köln, wo er auch promoviert wurde und sich habilitierte. Nachdem er als Postdoktorand in Stanford und als außerordentlicher Professor in Freiburg zu

beweglichen genetischen Elementen in Bakterien gearbeitet hatte, kam er 1980 als Direktor ans Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung in Köln. Dort konzentrierte er sich fortan auf »Springende Gene« bei Pflanzen und die Molekularbiologie der Blütenbildung. Durch die Einbeziehung höherer Taxa leistete er einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Evolution, der zentralen Theorie der Biologie.

In Würdigung seiner wissenschaftlichen Leistungen erhielt er unter anderem den Otto-Bayer-Preis der Bayer Science & Education Foundation (1985) und die Mendel-Medaille der Leopoldina (2009).

KRISTIAN SCHLEGEL, jetzt im Ruhestand, forschte von 1968 an am Max-Planck-Institut für Sonnensystemforschung in Katlenburg-Lindau. Seine Arbeitsgebiete sind Physik der Atmosphäre, Ionosphäre, Plasmaphysik und solarerterrestrische Beziehungen. Seit 1996 ist er außerplanmäßiger Professor an der Universität Göttingen. Er lehrte zudem an Universitäten in China, Japan, Großbritannien und den USA.

HELMUT SCHWARZ, geboren 1943 in Nickenich, studierte, wurde promoviert und habilitierte sich an der Technischen Universität Berlin, wo er später auf den Lehrstuhl für Organische Chemie berufen wurde. Er ist begeisterter akademischer Lehrer. Als Gastdozent war er in Israel, Australien und im europäischen Ausland.

Die Liste der Preise und Auszeichnungen für seine Forschungsleistungen ist lang, u. a. erhielt er mehrere Ehrendoktorwürden, 1990 den Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 1991 den Max-Planck-Forschungspreis der Alexander von Humboldt-Stiftung, als deren Präsident er seit 2008 amtiert und 2003 den Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik vom Deutschen Zentralausschuss für Chemie und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Die *American Chemical Society* zeichnete ihn 2001 mit dem weltweit renommiertesten Preis für die Fortentwicklung der Massenspektrometrie aus. Diese Methode bevorzugt er für seine Analysen molekularer Vorgänge bei katalytischen Prozessen unter Beteiligung ionischer und radikalischer organischer Reaktionspartner.

RAINER SCHWENN studierte Physik und wurde in München promoviert. Vom Max-Planck-Institut für Extraterrestrische Physik in Garching kam er 1978 ans Max-Planck-Institut für Sonnensystemfor-

schung in Katlenburg-Lindau. Er habilitierte sich an der Universität Göttingen, wo er von 1998 an Professor war. Heute ist er im Ruhestand.

Rainer Schwenn befasste sich mit der Physik der Korona und des interplanetaren Plasmas und war an mehreren Weltraummissionen aktiv beteiligt. Seit 1998 ist er außerplanmäßiger Professor an der Universität Göttingen und hält Gastvorlesungen an verschiedenen Universitäten im In- und Ausland sowie viele populärwissenschaftliche Vorträge zum Thema Sonnenforschung. Zuletzt erhielt er für seine wegberreitenden Beiträge zum Verständnis der Sonnenkorona und des Sonnenwindes die Julius-Bartels-Medaille der Europäischen Geowissenschaftlichen Union.

CHRISTIAN C. VOIGT, geboren 1966 in Nürnberg, studierte Biologie in Erlangen-Nürnberg und promovierte mit einer Arbeit zur Energiebilanz Nektar-fressender Fledermäuse. Als Postdoktorand in Deutschland und den USA erweiterte er sein Arbeitsgebiet um weitere physiologische und verhaltensbiologische Themen wie soziales Verhalten, olfaktorische Kommunikation und Partnerwahl bei Säugetieren. Seit 2001 ist er Forschungswissenschaftler im Bereich Evolutionäre Ökologie des Leibniz-Instituts für Zoo- und Wildtierforschung (IZW), Berlin und seit 2006 Leiter des dortigen Stabilisotopenlabors. Regelmäßig organisiert er Konferenzen und lehrt an der Humboldt-Universität zu Berlin, wo er sich 2008 habilitierte.

Für seinen Forschungsschwerpunkt der Ökologie tropischer Säugetierartengemeinschaften verbringen er und seine Studenten jährlich Wochen und Monate im mittelamerikanischen Regenwald. Mit der Entwicklung einer minimal-invasiven Technik der Blutentnahme bei Tieren gewann er 2006 zusammen mit Dr. Ruth Thomsen den von McKinsey ausgelobten »Business Plan«-Wettbewerb.