

Erster Ausflug: Ins Traumland Kekulés

Anorganische Verbindungen umgeben uns, wo immer wir hinschauen. Der Blick zum gestirnten Himmel über uns entdeckt eine Welt, in der von einer Million Atomen 999 000 entweder Wasserstoffatome oder Heliumatome sind. Nur tausend Atome sind weder das eine noch das andere. Gerade diese tausend sind indessen zum Glück für uns alle auf unserer Erde ungewöhnlich oft vertreten.

Auf der Suche nach einem ziemlich seltenen Element

Aber auch hier, auf unserem schönen blauen Planeten, spielt das wichtigste Atom der organischen Chemie, das Kohlenstoffatom, bei weitem keine Hauptrolle. Die Ozeane bestehen aus Wasser, Natriumchlorid und vielen anderen Metallsalzen, die Luft aus Sauerstoff und Stickstoff, die feste Erdrinde aus Verbindungen des Siliciums, des Phosphors, des Schwefels und des Sauerstoffs, der Erdkern aus Nickel und Eisen, lauter anorganischen Stoffen also – bis jetzt ist uns der Kohlenstoff noch nicht begegnet. Mischten wir alle Atome der Erde zu einem einheitlichen Brei und zögen daraus eine Probe von 1000 Atomen, so fänden wir in ihr 489 Sauerstoff- und 189 Eisenatome. Das Silicium belegte mit 140 Atomen den dritten Platz; dicht gefolgt von Magnesium mit 125 Atomen. Weit abgeschlagen kämen Schwefel, Nickel und Aluminium mit 13–14 Atomen auf die nächsten Plätze. Die 6 bzw. 5 Atome Natrium und Calcium wären immerhin noch fünfmal häufiger als Phosphor, Wasserstoff und Kohlenstoff, von denen wir mit Mühe nur ein einziges Atom entdecken könnten. Nur ein Promille Kohlenstoffatome auf Erden, obwohl wir doch außer all der „Biomasse“ in Wäldern, Dschungeln, Steppen, Kulturland und Savannen riesige anorganische Gesteinsmengen, nämlich die Kalk- und Dolomitgebirge³ in unseren Atombrei miteingearbeitet haben!

³ Kalkstein enthält 12 Gewichtsprozent Kohlenstoff, Dolomit 13.

Aber dieses ziemlich seltene Element hat es in sich! Nicht nur, weil es allein mindestens zehnmal mehr chemische Verbindungen bildet als alle anderen Elemente zusammen, sondern weil es ohne seine „organischen“ Verbindungen weder Mensch noch Tier oder Pflanze gäbe, weil wir nicht sehen, fühlen, denken, handeln und nicht leben könnten. Die organische Chemie ist nicht nur die Chemie der Arzneimittel, Kunststoffe, Fasern, Farben und Lebensmittel – sie ist die Chemie des Lebens selbst. Und weil kein anderes Element fähig ist, den Kohlenstoff in diesen Materialien zu ersetzen, können wir getrost behaupten, dass es auch im Weltall nur dort Leben geben kann, wo Kohlenstoff vorkommt.

Warum hat sich das Leben dieses ziemlich seltene Element als Grundlage ausgewählt?

Geheimnisvolle „Lebenskraft“

Darüber haben die Chemiker lange vergeblich gerätselt. Bis 1828 glaubten sie, eine geheimnisvolle „Lebenskraft“ sei erforderlich, um aus Kohlenstoff und wenigen anderen Elementen die Unzahl von Verbindungen herzustellen, die ein lebender Körper enthält. Aber in diesem Jahr erwärmte Friedrich Wöhler⁴ eine Lösung von Ammoniumcyanat, die er eindampfen wollte, längere Zeit auf Siedetemperatur. Als er sie abkühlen ließ, schieden sich erwartungsgemäß Kristalle ab. Aber unter dem Mikroskop sah er mit geübtem Blick: Es waren keine Ammoniumcyanatkristalle, sondern Harnstoffkristalle. Ein Irrtum war ausgeschlossen, schließlich war er kurz zuvor für eine Arbeit über Harnstoff aus Urin ausgezeichnet worden. Offensichtlich hatte das lange Erhitzen der Ammoniumcyanatlösung die Umwandlung ausgelöst.

Zum ersten Male war es gelungen, aus einer rein anorganischen Verbindung ohne Mitwirkung eines Lebewesens oder einer geheimnisvollen „Lebenskraft“⁵ eine organische Verbindung zu gewinnen. Triumphierend schrieb er am 22. Januar an seinen Lehrer Berzelius: „Ich kann sozusagen mein chemisches Wasser nicht halten und muss Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne Nieren oder überhaupt ein Thier, sey es Mensch oder Hund, nöthig zu haben.“ Sein synthetischer Harnstoff erwies sich auch bei

⁴ Friedrich Wöhler (1800–1882) entdeckte Acetylen, Siliciumwasserstoff und Beryllium. Er stellte außer Harnstoff auch die im Sauerklee und im Rhabarber vorkommende Oxalsäure aus rein anorganischen Verbindungen her. Zusammen mit Justus von Liebig gilt er als der Begründer der modernen Chemie.

⁵ Überreste dieses Glaubens an die „Lebenskraft“ halten sich dennoch hartnäckig in der Vorstellungswelt chemischer Laien. So meinen viele von ihnen auch heute noch, „natürliches“ Vitamin C sei gesünder als „künstliches“, oder „Bio-Essigsäure“ sei biologisch leichter abbaubar als chemisch erzeugte Essigsäure, zahlen auch gern dafür höhere Preise.

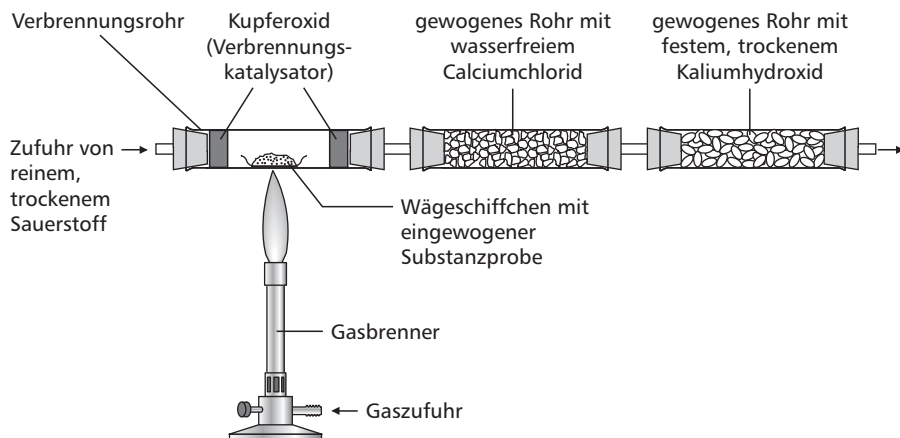


Abb. 1.1 Verbrennungsapparatur nach Liebig

weiteren Untersuchungen als völlig gleich mit Harnstoff, „den ich in jeder Hinsicht selbst gemacht habe.“

Ein erster Schritt war getan. Die „organische“ Chemie schien den gleichen Gesetzen zu gehorchen wie die „anorganische“. Voller Forschungsdrang und Wissensdurst stürzten sich Wöhlers Kollegen in ihre Laboratorien. Gerade rechtzeitig hatte sein Freund Justus von Liebig⁶ eine ziemlich einfache Verbrennungsapparatur entwickelt, mit der es möglich war, den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt einer unbekannten Substanz zu bestimmen (Abb. 1.1).

Sie wird im Prinzip heute noch verwendet. Ihr Kernstück ist ein Glasrohr, in dem man mit Hilfe von reinem trockenem Sauerstoff eine genau gewogene Probe der zu untersuchenden Substanz vollständig verbrennt. Bei diesem Vorgang werden alle Kohlenstoffatome der Probe in Kohlendioxid (CO_2) und alle Wasserstoffatome in Wasserdampf (H_2O) umgewandelt. Den Wasserdampf fängt man in einem zweiten Glasrohr auf, das man ebenfalls gewogen hat. Es ist mit einer Substanz gefüllt, die ihn bindet (Calciumchlorid). Nach dem Versuch ist das Glasrohr um soviel schwerer, wie es Wasserdampf aufgenommen hat. Die Kohlendioxidmenge bestimmt man in einem dritten Glasrohr, das mit einer Substanz gefüllt ist, die CO_2 bindet

⁶ Justus von Liebig wurde 1803 in Darmstadt geboren, lehrte bereits mit 21 Jahren als Professor in Gießen Chemie, wechselte später nach München. Begründer der Agrarchemie, führte die Düngung mit Mineralsalzen ein, beschrieb als erster Ameisensäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Chloral, Chloroform, Aceton, Atropin, Cyanamid und Gerbsäure, erfand ein Verfahren zur Herstellung von umweltfreundlichen Spiegeln, das Backpulver und das Fleischextrakt. Er starb 1873 als der weitaus berühmteste Chemiker seiner Zeit. Aus seiner Schule gingen viele hervorragende Chemiker wie Kekulé und Wurtz hervor.

und das ebenfalls vor und nach dem Versuch gewogen wird. Die Auswertung beschreiben wir am einfachsten durch ein Beispiel:

Der Laborant hat 900 mg der zu untersuchenden Substanz im ersten Rohr eingewogen. Das zweite Rohr ist nach dem Versuch um 760 mg schwerer geworden, hat also 760 mg Wasserdampf aufgenommen. Weil Wasser 11,1 % Wasserstoff enthält, waren in unserer Probe von 900 mg Substanz $0,111 \times 760 \text{ mg} = 84 \text{ mg}$ Wasserstoff enthalten.

Das dritte Rohr ist während des Versuchs um 2990 mg schwerer geworden, hat also 2990 mg Kohlendioxid gebunden. Weil CO_2 27,3 % Kohlenstoff enthält, waren in unserer Probe von 900 mg Substanz $0,273 \times 2990 \text{ mg} = 816 \text{ mg}$ Kohlenstoff enthalten.

Jetzt können wir eine Proberechnung machen, denn $816 \text{ mg} + 84 \text{ mg}$ muss nach Adam Riese 900 mg ergeben. Tatsächlich! Unsere Probe besteht also nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Hätte sie auch noch Sauerstoff enthalten, so hätten wir dies daran gemerkt, dass die Summe aus den Milligrammen Kohlenstoff + Milligrammen Wasserstoff weniger als das Gewicht der Probe (900 mg) ergeben hätte.

Nun weiß der Chemiker aus vielen anderen Versuchen, dass ein Kohlenstoffatom zwölf Mal so viel wiegt wie ein Wasserstoffatom. Der Laborant dividiert deshalb die 816 mg Kohlenstoff durch 12 und erhält 68. Nun erkennt er, dass auf 68 Kohlenstoffatome 84 Wasserstoffatome in der unbekannten Substanz vorkommen. Die Summenformel ist also $\text{C}_{68}\text{H}_{84}$ oder gekürzt und gerundet C_8H_{10} .

Warum nicht gleich weiter kürzen und C_4H_5 anschreiben? Das ist deshalb nicht erlaubt, weil sein Kollege inzwischen das Molekulargewicht⁷ der unbekannten Substanz bestimmt hat und als Ergebnis 106 erhielt. Das passt ganz gut zu C_8H_{10} , aber nicht zu C_4H_5 , denn zehn Wasserstoffatome steuern zum Gesamtgewicht 10 bei und acht Kohlenstoffatome $8 \times 12 = 96$, das ergibt zusammen 106.

Bei modernen Apparaturen dieser Art genügt eine Einwaage von wenigen Milligramm Substanz.

Damit war es im Prinzip möglich, die atomare Zusammensetzung organischer Verbindungen aufzuklären, zumal Dumas in Paris eine Methode entwickelt hatte, mit der sich die Stickstoffatome in den Molekülen bestimmen ließen.

⁷ Das Molekulargewicht einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte aller gebundenen Atome. Man bestimmt es, indem man zum Beispiel misst, um wie viel Grad Celsius sich der Siedepunkt eines Lösungsmittels nach oben verschiebt, wenn man eine gewogene Probe unserer Substanz darin auflöst.

Aber nun begann erst recht eine ungeheure Verwirrung. Denn es zeigte sich bald, dass es außer dem Methan mit der Formel CH_4 ⁸ eine Verbindung der Zusammensetzung CH_3 , das Ethan gab. Eine Bestimmung des Molekulargewichts bewies, dass die richtige Formel C_2H_6 lauten musste. Ähnlich gab es ein Gas der Zusammensetzung C_2H_4 , das Ethylen und eine Flüssigkeit namens Benzol mit der Formel C_6H_6 . Das Gas Propan dagegen hatte die Formel C_3H_8 . Wenige Jahre später entdeckte Wöhler ein Gas mit der Zusammensetzung C_2H_2 , das Acetylen.

Chemie in der Sackgasse

Diese Erkenntnisse lösten eine heftige Diskussion aus über die Zahl der Bindearme des Kohlenstoffatoms. Die Anorganiker hatten nämlich herausgefunden, dass sie ihren Elementen ganzzahlige „Wertigkeiten“ (Bindearme, „Valenzen“) zuschreiben konnten, also dem Wasserstoff immer 1, dem Sauerstoff 2 und dem Stickstoff 3 oder 5. Wieder ein einfaches Beispiel: Im Wassermolekül mit der bekannten Formel H_2O binden zwei Wasserstoffatome mit jeweils einem Bindearm die beiden Bindearme des Sauerstoffatoms, anschaulich dargestellt durch die „Strukturformel“ $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Nun berechneten die Organiker die „Wertigkeit“ des Kohlenstoffs beim Methan (CH_4) als $4:1 = 4$, beim Ethan (C_2H_6) als $6:2 = 3$, beim Ethylen (C_2H_4) als $4:2 = 2$ und beim Acetylen (C_2H_2) als $2:2 = 1$. Beim Benzol (C_6H_6) ergab sich ebenfalls $6:6 = 1$. Das war noch hinnehmbar, denn auch bei anderen Elementen kamen ja bisweilen verschiedene „Wertigkeiten“ vor; wie schon gesagt, beim Stickstoff zum Beispiel 3 und 5. Aber schon beim Propan mit der Formel C_3H_8 war die Wertigkeit des Kohlenstoffs $8:3 = 2,67$ Bindearme für jedes der drei Kohlenstoffatome im Molekül. Bei unserer oben verwendeten Substanz mit der Formel C_8H_{10} war sie $10:8 = 1,25$. Wie sollte man sich Bruchteile von Bindearmen vorstellen?

Die Chemiker gerieten vollends ganz aus der Fassung, als Liebig in seiner Verbrennungsapparatur kompliziertere Verbindungen wie beispielsweise Gallussäure untersuchte und ihr die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ zuschreiben musste. Beim Strychnin fand er gar die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Misstrauisch

⁸ Die Chemiker benutzen eine Art Kurzschrift zur Beschreibung von Verbindungen. Die Formel CH_4 für Methan besagt, dass im Methanmolekül ein Kohlenstoffatom (C) vier Wasserstoffatome (H) bindet. Andere wichtige Symbole sind: O für Sauerstoff, N für Stickstoff, Cl für ein Chloratom und S für Schwefel. Die zugehörigen „Atomgewichte“ betragen 12, 1, 16, 14, 35,5 und 32. Das Atomgewicht 12 des Kohlenstoffatoms besagt, dass das Kohlenstoffatom die zwölfwache Masse eines Wasserstoffatoms hat.

prüften sie seine Experimente nach: sie stimmten. Wie aber sollten solche Verbindungen gebaut sein?

Verwirrung durch unbekannte Doppelgänger

Zu allem Unglück tauchten auch immer häufiger Verbindungen mit gleicher Zusammensetzung, aber grundverschiedenen Eigenschaften auf. So gab es offensichtlich zwei Gase mit der Zusammensetzung C_4H_{10} : eines siedete bei $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, das andere bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Formel C_2H_6O fand man ebenfalls bei zwei verschiedenen Verbindungen, die eine altbekannt und hochgeschätzt, nämlich der Alkohol, die andere ein noch nicht sehr lange bekanntes Gas namens Dimethylether.

Solche „Isomere“ waren seit 1823 bekannt, denn damals hatte Justus von Liebig entdeckt, dass das von ihm hergestellte Silbersalz der Knallsäure die gleiche Zusammensetzung $AgNCO$ hatte wie das von Wöhler beschriebene Silbersalz der Cyansäure. Während aber das letztere eine ziemlich harmlose Substanz ist, erwies sich das erstere als hochexplosiv (von daher auch die Namen „Knallsäure“ und „Silberfulminat“). Bald darauf fand der Schwede Jacob Berzelius⁹, dass auch Traubensäure und Weinsäure chemisch verschieden, aber gleich zusammengesetzt sind ($C_4H_6O_6$!) und schlug für solche rätselhaften Verbindungspaare die Bezeichnung „Isomere“ (griechisch, etwa „gleicheitig“) vor. Das war natürlich nur eine neue Bezeichnung für einen nach wie vor ganz und gar unverständlichen Sachverhalt. Solche Isomere fand man nach und nach in immer größerer Zahl; keiner konnte sich einen rechten Reim auf sie machen (auch Wöhler erhielt ein Isomeres des Ammoniumcyanats, als er daraus Harnstoff machte). Sie schienen jedenfalls die Regel und keineswegs die Ausnahme zu sein. Auf die Chemiker wirkten sie wie Doppelgänger auf Detektive, die eine heiße Spur verfolgen: äußerst verwirrend. Hinzu kam, dass bei etwas komplizierteren Formeln die Doppelgänger gleich in der Mehrzahl auftraten. So entdeckten die Forscher nach und nach nicht weniger als sieben verschiedene Stoffe mit der Summenformel $C_4H_{10}O$!

Kein Wunder, dass Wöhler 1835 an Berzelius schrieb: „Die Organische Chemie kann einen jetzt ganz toll machen. Sie kommt mir wie ein Urwald der Tropenländer vor, voll der merkwürdigsten Dinge, ein ungeheures Dickicht, in das man sich nicht hinein wagen mag.“ Vorsichtig, wie er war, forschte er lieber in der anorganischen Chemie.

⁹ Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779–1848) erfand die Formelschreibweise der Chemiker (s. Fußnote 8), entdeckte die Elemente Selen, Silicium, Zirkon, Thorium, Titan und Tantal, begründete die Elektrochemie. Er war der Lehrer Wöhlers.

Kekulé tollkühne Behauptungen

Den Scharfsinnigsten unter seinen Zeitgenossen war immerhin klar, dass außer der Summenformel die Anordnung der Atome im organischen Molekül eine wichtige Rolle spielen musste. Nur hatte keiner eine zündende Idee, die geeignet gewesen wäre, das Gewirr der verschiedenen Isomeren zu entflechten. Allein für das schlichte Molekül der altbekannten Essigsäure mit der Summenformel $C_2H_4O_2$ gab es mehr als zwei Dutzend Strukturformelvorschläge!

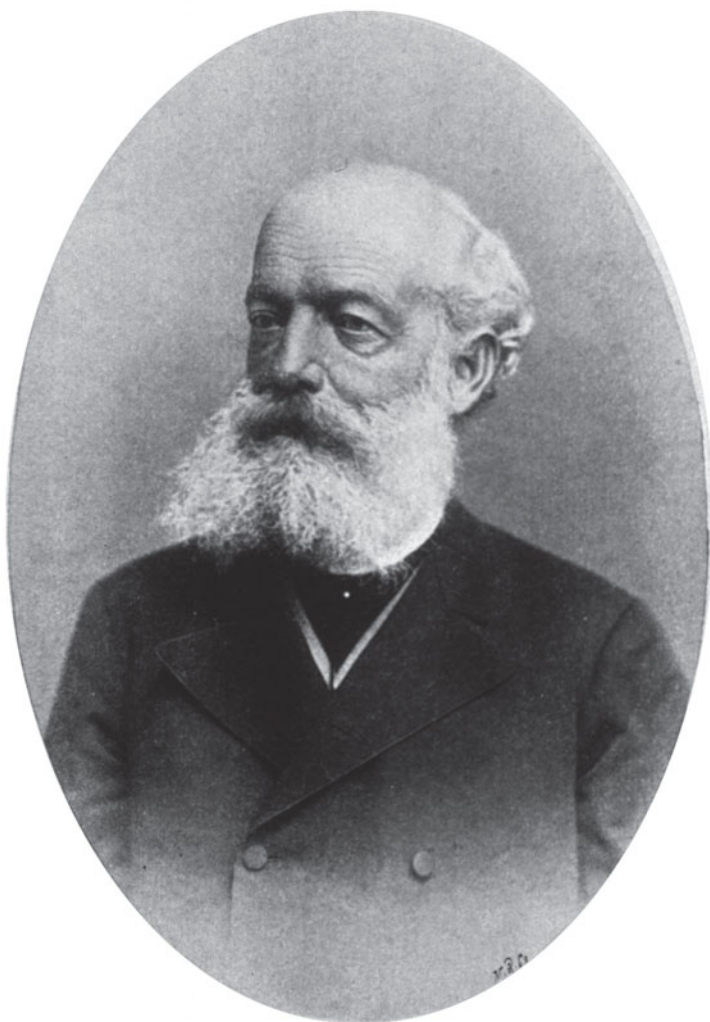


Abb. 1.2 Kekulé

Erst 1859 gelang es August Kekulé¹⁰ (Abb. 1.2) nach einer gründlichen Durchsicht aller damals bekannten Forschungsergebnisse mit einer genial einfachen Strukturlehre die höchst komplex erscheinenden Sachverhalte zu entschlüsseln. Dazu traf er folgende Annahmen:

1. Der Kohlenstoff betätigt in den organischen Verbindungen immer vier „Valenzen“ (Abb. 1.3), also genau so viele wie in seinen anorganischen (z.B. CCl_4 , CO_2). Das war angesichts der Bruchteile von Bindearmen in den komplizierteren Verbindungen eine tollkühne Behauptung.

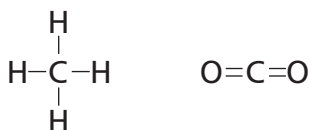


Abb. 1.3

2. Auch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff haben in der organischen Chemie die gleichen „Wertigkeiten“ wie in der anorganischen, also 1 bzw. 2 bzw. 3 oder 5. Im Grunde besagt diese Forderung, dass für die organische Chemie die selben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für die anorganische (Abb. 1.4). Auch damit waren bei weitem nicht alle seine Zeitgenossen einverstanden.

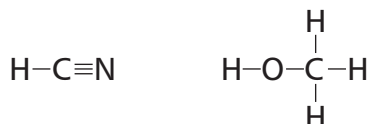


Abb. 1.4

3. Das Kohlenstoffatom kann Bindearme („Valenzen“) für Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen verwenden und so Kettenmoleküle bilden. Da es mit seinen vier Bindearmen bis zu vier andere Kohlenstoffatome binden kann, sind auch verzweigte Kohlenstoffketten möglich. Damit konnte er erklären, wieso in komplizierteren Molekülen der Kohlenstoff weniger Bindearme zu betätigen scheint oder sogar Bruchteile von Bindearmen aufzutreten scheinen (Abb.1.5).

¹⁰ Friedrich August Kekulé von Stradonitz wurde 1829 in Darmstadt geboren, studierte Chemie bei Liebig in Gießen, bei Wurtz und Dumas in Paris und bei englischen Forschern in London. Nach einer Lehrtätigkeit in Heidelberg ging er 1858 als Professor nach Gent (Belgien) und von da 1865 an die Universität Bonn. Er starb 1896, einige Jahre zu früh für den ersten Nobelpreis. Nicht weniger als drei der ersten fünf Chemie-Nobelpreise fielen an seine Schüler Jacobus Hendricus van 't Hoff (1901), Emil Fischer (1902) und Adolf von Baeyer (1904).

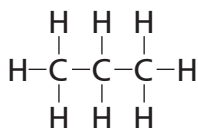
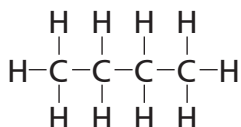
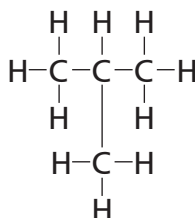
Propan C_3H_8 Butan C_4H_{10} Isobutan, auch C_4H_{10}

Abb. 1.5

Schon mit diesen wenigen Forderungen konnte Kekulé erklären, wie das Ethanmolekül aussehen muss, wie das Propanmolekül und wie die beiden isomeren Butanmoleküle gebaut sein müssen (s. Abb. 1.5). Die ungewöhnlichen Wertigkeiten und Bruchteile von Bindearmen verloren ihren Schrecken und wanderten in den Mülleimer der Chemiegeschichte.

Er konnte vorhersagen, dass es genau drei Pentane C_5H_{12} , fünf verschiedene Hexane C_6H_{14} usw. gibt und tatsächlich traf er damit ins Schwarze. Soweit noch nicht alle gefunden waren, blieb es späteren Generationen vorbehalten, die Lücken aufzufüllen.

Unendlich viele Kohlenstoffverbindungen?

Weil auch andere Atome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel in die Atomketten eingebaut werden können, weil ferner Doppelbindungen und Dreifachbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen möglich sind, wächst die Zahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen *nahezu ins Unendliche*. Kein anderes Element hat diese Fähigkeiten.

Das ist der Grund, warum sich das Leben den Kohlenstoff als Grundlage ausgewählt hat!

Ein ordentlicher Chemiker hätte sich mit diesem schönen Erfolg zufrieden in seinem Lehrstuhl zurückgelehnt und den Rest seiner aktiven Dienstzeit damit verbracht, Isomere zu erklären oder seinen neidischen Kollegen vorherzusagen. Aber Kekulé war in allem außerordentlich und ging konsequent einen Schritt weiter: Er forderte Übereinstimmung zwischen Struktur

und chemischem Verhalten. Was er damit meinte, soll uns am Beispiel der beiden Isomeren C_2H_6O klar werden. Sie mussten, wenn seine Strukturlehre stimmte, verschieden gebaut sein, und zwar das eine so:

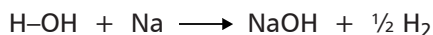


Aber welches Molekül war dem Alkohol und welches dem Dimethylether zuzuordnen?

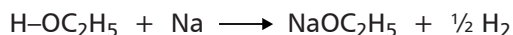
Kekulé stellt Fragen an die Natur ...

Die beiden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass bei dem linken *ein* Wasserstoffatom eine Sonderstellung einnimmt: Es ist nämlich an den Sauerstoff gebunden und nicht wie alle fünf anderen an Kohlenstoff. Man könnte auch sagen, dass hier ein Teil des Wassermoleküls ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) vorliegt, während der Rest $-\text{C}_2\text{H}_5$ dem Ethan verwandt ist (man nennt ihn daher auch „Ethylrest“). Kekulé erwartete von diesem privilegierten Wasserstoffatom Reaktionen, zu denen die übrigen fünf Wasserstoffatome des Moleküls nicht fähig sein sollten. Und selbstverständlich auch keines der sechs völlig gleichberechtigten Wasserstoffatome des rechten Isomers.

Welche Art von Reaktionen konnte er von diesem Wasserstoffatom erwarten? Es mussten Reaktionen sein, zu denen auch die Wasserstoffatome des Wassermoleküls fähig sind. Eine der bekanntesten davon ist die Umsetzung mit dem Metall Natrium. Wirft man ein Stückchen dieses höchst reaktionsfähigen Elements in Wasser, so reagiert es sehr heftig. Es schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit und entwickelt an der Berührungsstelle gasförmigen Wasserstoff. Dabei entsteht so viel Wärme, dass das Metall schmilzt. Das Wasser reagiert hinterher alkalisch, weil das Natrium verbraucht wird und dabei Natriumhydroxid bildet:



Tatsächlich reagiert der Alkohol mit elementarem Natrium ähnlich wie das Wasser, wenn auch weniger heftig. Es entsteht „Natriumalkoholat“ und elementarer Wasserstoff:



Kekulé's Träume

Eine andere Einführung in die Organische Chemie

Neubauer, D.

2014, V, 286 S. 60 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-41709-2