

$a_0(\chi, T)$  nicht durch Konzentrationsbedingte Aktivitätsunterschiede beider wäßriger Lösungen (des Glases und des Kristalls) bedingt sein. Da außerdem (wenigstens für PhPh) sichergestellt wurde, daß die Lösungen des Kristalls und des Glases ihrer molekularen Zusammensetzung nach identisch waren, muß die Abweichung vom idealen Verhalten durch eine unterschiedliche Struktur von Glas und Kristall im Kontakt mit dem Lösungsmittel bedingt sein. Dadurch werden solche  $a_0(\chi, T)$ -Werte bestimmt, daß eine Übereinstimmung der kalorimetrischen Werte mit den nach Gl. (1) berechneten Daten (d.h. mit der Vorstellung einer idealen Auflösung) im Rahmen der Fehlergrenzen gerade noch möglich ist.

## Photochemische Manipulation von chemischen Wellen

L. Kuhnert

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof

Chemische Wellen und Reaktionsfronten werden in komplexen Reaktions-Diffusionssystemen mit nichtlinearer Reaktionsfunktion beobachtet. Modellcharakter für derartige Systeme besitzt die Belousov-Zabotinskij-Reaktion (BZR) mit ihren verschiedenen Varianten [1]. Am besten untersucht bezüglich der Bildung von Strukturen und der detaillierten Kinetik ist das System Malonsäure-Bromat-Ferroul in saurer Lösung [2, 3].

Wird Ferroul als Redoxkatalysator durch  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} = \text{Ru}(\text{II})$ -Komplexverbindungen ersetzt, so findet man eine weitgehende Analogie sowohl hinsichtlich der Phänomenologie der Wellenerscheinungen [4] als auch bezüglich der kinetischen Daten [5]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Katalysatoren, auf dem die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beruhen, besteht in der Lichtempfindlichkeit der  $\text{Ru}(\text{II})$ -Verbindungen.

Man unterscheidet zwei Arten von chemischen Wellen: Phasenwellen und Triggerwellen. Phasenwellen treten nur in oszillierenden Medien auf. Bei Abwesenheit von Phasengradienten kann

Eingegangen am 15. August und 4. November 1985

1. Gutzow, I.: Z. phys. Chem. (N.F.) 81, 195 (1972)
2. Überreiter, K., Bruns, W., Brenner, A.: Naturwissenschaften 49, 466 (1962); Überreiter, K., Bruns, W.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 541 (1964)
3. Scholze, H., Gliemeroth, G.: Naturwissenschaften 51, 431 (1964); Hackenberg, D., Scholze, H.: Glastechn. Ber. 43, 488 (1970)
4. Zhurkov, S., Lewin, B.: Dokl. AN SSSR 72, 269 (1950)
5. Gutzow, I.: J. Non-Cryst. Solids 45, 301 (1981)
6. Iler, R.: The Chemistry of Silica, p. 31. New York: Wiley 1979
7. Haase, R.: Thermodynamik der Mischphasen. Berlin-Göttingen: Springer 1956

das gesamte Medium homogen oszillieren. Sind örtliche Phasengradienten vorhanden, so können sich Phasenwellen ausbilden. Ihre Geschwindigkeit ist den Phasengradienten umgekehrt proportional. Die experimentell beobachteten Phasenwellen werden oft am Rande der Petrischale induziert (Sauerstoffeinfluß). Ihre Geschwindigkeit und Form sind meist nicht konstant. Triggerwellen werden dagegen in anregbaren (monostabilen oder bistabilen) oder oszillierenden Medien beobachtet. In oszillierenden Medien können sich Phasenwellen in Triggerwellen umwandeln, wenn die Phasengradienten so groß werden, daß die Geschwindigkeit der Phasenwelle kleiner als die der Triggerwelle wird [6]. Triggerwel-

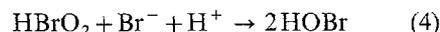
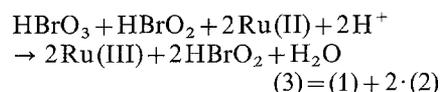
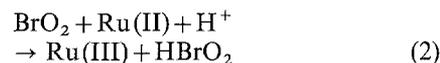
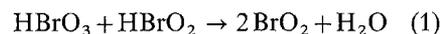
Tabelle 1. Redoxnormalpotentiale

|   | $E^0$ [V] |
|---|-----------|
| $\text{Ru}(\text{III}) + e^- \rightarrow \text{Ru}(\text{II})$                          | +1,26     |
| $\text{Ru}(\text{III}) + e^- \rightarrow \text{*Ru}(\text{II})$<br>(angeregter Zustand) | -0,84 [8] |
| $\text{BrO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HBrO}_2$                             | +1,33 [9] |
| $\frac{1}{2} \text{Br}_2 + e^- \rightarrow \text{Br}^-$                                 | +1,09     |

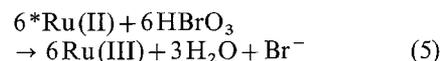
len breiten sich mit konstanter Geschwindigkeit und Form aus. In der BZR kann man die Bedingungen für das Auftreten der beiden Wellenformen über die Konzentration der Reaktionspartner einstellen.

In der vorliegenden Arbeit wird die photochemische Umwandlung von Phasen- in Triggerwellen beschrieben. Damit wird eine neue Möglichkeit zur Steuerung der chemischen Wellenphänomene aufgezeigt.

Bezüglich des detaillierten Mechanismus der BZR sei auf [3, 9] verwiesen. Zum grundsätzlichen Verständnis des in Fig. 1 dargestellten Effektes seien als die wesentlichen Prozesse nur die autokatalytische Oxidation des  $\text{Ru}(\text{II})$  nach R(1)-(3) und die Inhibition dieser Autokatalyse durch Bromid nach R(4) sowie die relevanten Redoxpotentiale erwähnt.



Aus den Redoxpotentialen ergibt sich, daß  $\text{Ru}(\text{II})$  im Grundzustand durch  $\text{BrO}_2$  oxidiert wird, was zu der für das Auftreten von Oszillationen und chemischen Wellen unbedingt erforderlichen Autokatalyse R(3) führt. Im photochemisch angeregten Zustand hat sich das  $\text{*Ru}(\text{II})$  dagegen in extrem starkes Reduktionsmittel verwandelt, das intermediär auftretendes Brom zu Bromid reduzieren kann. Die Bruttoreaktion hierfür lautet:



Durch Lichteinwirkung wird damit zusätzlich Inhibitor freigesetzt. Diese photochemische Inhibitorwirkung führt zum qualitativen Umschlag in den Reaktionsregimen der chemischen Wellen. Im Dunkeln ist das Reaktionsmedium oszillierend. Es bilden sich Phasenwellen aus (Fig. 1a-c). Durch Belichtung wird das Medium anregbar monostabil, d.h. die Entwicklung der Phasenwellen wird gestoppt (Fig. 1f), und es entstehen Triggerwellen (Fig. 1g), die sich bei Ausschalten des

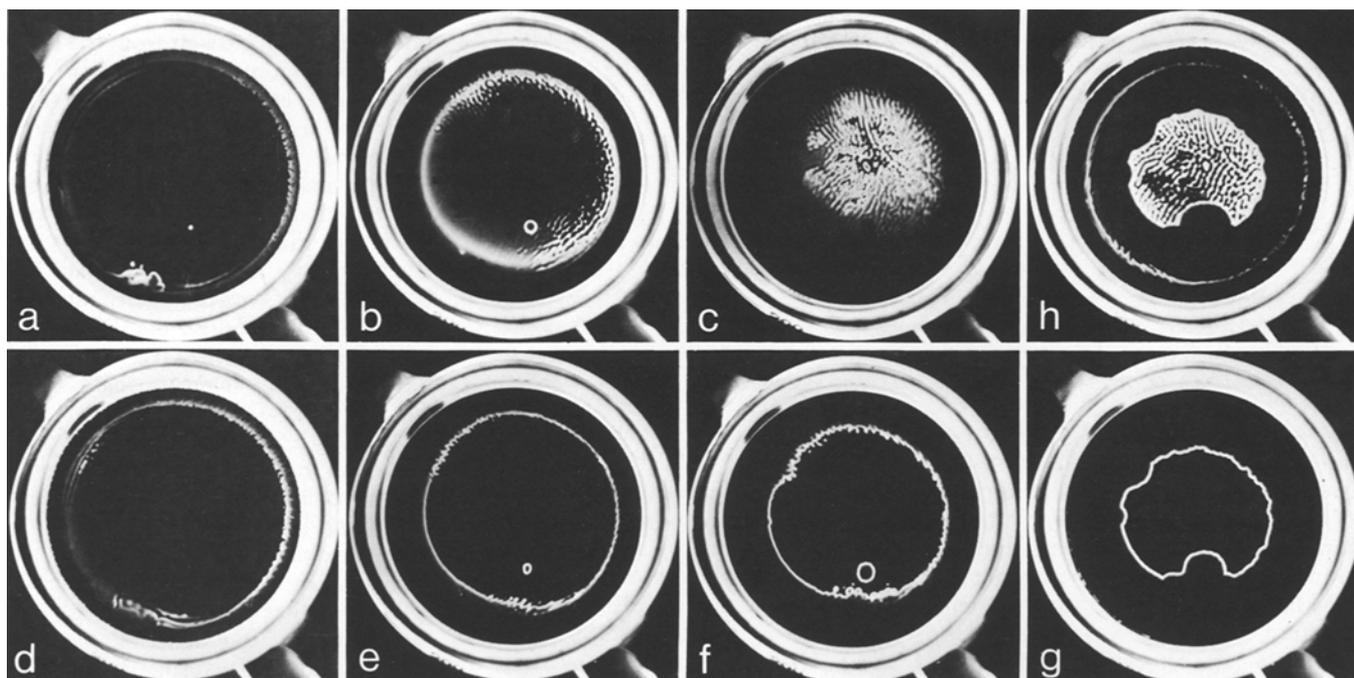


Fig. 1. Photochemische Manipulation des Regimes von chemischen Wellen. Anfangskonzentrationen:  $\text{NaBrO}_3$  0,31,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,135, Malonsäure 0,045, Brommalonsäure 0,105,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$  0,004 M, thermostatierte Petrischale (25 °C), Durchmesser 7 cm, Schichtdicke der Reaktionslösung 1,3 mm, Belichtung von unten mit zwei 25-W-Wolframlampen durch eine Milchglasscheibe, fotografiert durch ein Blaufilter. Die Aufnahmen wurden in folgenden Abständen gemacht: b) 5, c) 10, d) 20, e) 25, f) 30, g) 40, h) 45 s. a–c) Dunkelreaktion des Systems: Vom Rande der Petrischale startet spontan eine chemische Welle, die sich als Phasenwelle selbstbeschleunigend zur Mitte ausbreitet. Begleitet wird diese Erscheinung von einer im Untergrund sichtbaren hydrodynamischen Struktur. d, e) Wiederholung der Dunkelreaktion; f, g) Lichtreaktion: Die Ausbildung der Phasenwelle wird gestoppt. Es entsteht eine Triggerwelle (g). h) Dunkelreaktion: Die Triggerwelle wandelt sich in der Mitte der Schale wieder in eine Phasenwelle um

Lichtes wieder in Phasenwellen umwandeln (Fig. 1h).

Ich danke für die technische Mitarbeit von C. Zirkel und R. Kuhnert.

Eingegangen am 7. Juni und 24. Oktober 1985

1. Žabotinsky, A.M.: Konzentrazionije Avtokolebanija. Moskau: Nauka 1974
2. Kuhnert, L., Krug, H.-J., Pohlmann, L.: J. Phys. Chem. 89, 2022 (1985)
3. Rovinsky, A.B., Žabotinsky, A.M.: ibid. 88, 6081 (1984)
4. Körös, E.: Faraday Symp. Chem. Soc. 9, 99 (1974)
5. Kuhnert, L., Krug, H.-J.: J. Phys. Chem. (eingereicht)
6. Reusser, E.J., Field, R.J.: J. Am. Chem. Soc. 101, 1063 (1979)
7. Gaspar, V., Bazsa, G., Beck, M.T.: Z. phys. Chem. (Leipzig) 264, 43 (1983)
8. Sutín, N., Creutz, C.: Adv. Chem. Ser. 168, Inorganic and Organometallic Photochemistry 1978, 1
9. Field, R.J., Körös, E., Noyes, R.M.: J. Am. Chem. Soc. 94, 8649 (1972)

## Multinuclear Approach to Nuclear Magnetic Resonance Investigations in Tissue with Heteronuclei: $^{14}\text{N}$ , $^{35}\text{Cl}$ , $^{39}\text{K}$

O. Lutz

Physikalisches Institut der Universität, D-7400 Tübingen

T. Erata, H. Förster, and D. Müller

Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is a powerful tool for noninvasive investigations in tissue and a large number of applications are possible. Among the nuclei which can be used as probes,  $^{31}\text{P}$  has been applied predominantly (see, e.g. [1]), whereas  $^1\text{H}$ - [1–4] and  $^{13}\text{C}$ - (see, e.g. [5] and references therein) NMR investigations have been much less frequent. Another important isotope is  $^{14}\text{N}$ , but only preliminary work in tissue has been published [6]. For the extra- and intracellularly occurring ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $^{23}\text{Na}$  has been used in some tissue in-

vestigations [7, 8], whereas for  $^{39}\text{K}$  only few results are known [9, 10]. For  $^{35}\text{Cl}$  no tissue investigations have been published to our knowledge.

In the following we present some NMR measurements of  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ , and  $^{39}\text{K}$  in pig tissue, which reveal the potential of these isotopes for NMR investigations in the life sciences. The multinuclear approach of NMR to tissue is greatly strengthened by the use of these nuclides.

The NMR investigations of  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ , and  $^{39}\text{K}$  were performed with a Bruker multi-nuclei pulse spectrometer MSL