

Fulvio Cacace (1931–2003): Strukturen und Mechanismen in der Gasphasenchemie und ihre Relevanz für die kondensierte Materie



Fulvio Cacace, Professor für Allgemeine und Anorganische Chemie an der Fakultät für Pharmazie der Universität „La Sapienza“ in Rom, verstarb am 1. Dezember 2003 im Alter von 72 Jahren. Er schloss sein Chimestudium 1954 ab und wurde 1956 Assistentprofessor und 1971 Professor in Rom. Diese Stelle behielt er bis zu seinem Tod. Von 1968

bis 1974 war er Direktor des Instituts für Kernchemie des Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), anschließend Vorsitzender seines wissenschaftlichen Komitees. Er war landesweiter Koordinator des strategischen CNR-Projekts „Moderne Technologie und Methoden der Radiochemie“. Er war Gastwissenschaftler am G.-Werner-Institut für Kernchemie in Uppsala (Schweden, 1960), am Brookhaven National Laboratory (USA, 1961–62, 1968, 1977, 1980, 1982), an der Kernforschungsanlage Jülich (1972, 1979) und an der University of California in Irvine (1968). 2002 wurde er zum Mitglied der prestigeträchtigen Academia Nazionale dei Lincei gewählt.

Seine Forschung über die Grundlagen der Chemie und ihre Anwendungen hatten bedeutende multidisziplinäre Auswirkungen: Seine Interessen reichten von der Ionenchemie in der Gasphase bis hin zur Kernchemie, Anorganischen Chemie und zuletzt auch der Atmosphärenchemie. Seine Beiträge sind in über 250 wissenschaftlichen Veröffentlichungen dokumentiert.

Zu seinen frühen Aktivitäten zählen chemische Effekte von Kernumwandlungen, Reaktionen nucleogener Atome bei hohen Energien, Isotopenaustauschreaktionen, die Synthese isotopenmarkierter Moleküle und ihre Anwendung als Sonden bei der Behandlung chemischer, biochemischer und klinischer Fragen. Seine Forschungsinteressen schwenkten dann hin zur Untersu-

chung der Struktur, Stabilität und Reaktivität von Ionen in der Gasphase. Auf diesem Gebiet gelang es ihm, die Zerfallsmethode zur Herstellung anders unzugänglicher Spezies zu entwickeln und erfolgreich anzuwenden, die strukturelle Charakterisierung vieler Ionen in der Gasphase einschließlich ihrer Stereochemie sowie das Studium ihrer Reaktivität in mehreren Medien. Letzteres erlaubte ihm den direkten Vergleich zwischen flüssigen und gasförmigen Systemen. Diese Technik basiert auf dem Zerfall von Tritium und anderen radioaktiven Atomen in geeigneten Positionen der zu untersuchenden Moleküle und ist ein Beispiel für Cacaces originelle Art, wissenschaftliche Probleme anzugehen, die mit den bis dahin üblichen Methoden unzugänglich waren.^[1] Die Verwendung von Positronenstrahlern wie ¹¹C, ¹³N und ¹⁸F bereitete den Weg für die Entwicklung der Positronenemissionstomographie (PET).

Er untersuchte die Chemie von Ionen in der Gasphase durch einen integrierten Ansatz, der auf der Massenspektrometrie und radiolytischen Techniken beruhte. Er widmete sich besonders wichtigen Reaktionsklassen wie der aromatischen Alkylierung und Nitrierung. Das Wechselspiel mit theoretischen Berechnungen isolierter Spezies in der Gasphase ermöglichte auch die Interpretation von Ergebnissen aus der kondensierten Phase und verschaffte so der Ionenchemie eine zentrale Rolle bei der Interpretation der chemischen Reaktivität.

Durch Untersuchungen der Struktur, Stabilität und Reaktivität anorganischer Moleküle mittels theoretischer Rechnungen und massenspektrometrischer Experimente gelang ihm unter anderem der Nachweis und die Charakterisierung verschiedener Protomere von salpetriger und Salpetersäure, die Berechnung ihrer Protonenaffinitäten und die Konstruktion erweiterter Skalen für die Bindungsenergien von NO⁺ und NO₂⁺ bis hin zu einer großen Zahl von Nucleophilen.

Diese Themen wurden in Richtung auf die Atmosphärenchemie weiter entwickelt, wie zum Beispiel die ausführliche Untersuchung der Reaktivität von Ozon in ionisierten Mischungen, die mehrere in der Atmosphäre in Spuren vorkommende Verbindungen wie

Freone, COS, O₂, N₂, CO₂ und CO enthalten. Diese Ergebnisse sind relevant für die chemische Untersuchung der Ionisierung der Atmosphäre durch natürliche (Blitze, Kränze von Gewitterwolken, Sonnenstrahlung, radioaktive Strahlung) oder menschliche Einflüsse (Hochspannungsleitungen).

Ergebnisse von großer Bedeutung ergab die Forschung auf zwei für die Atmosphärenchemie und -modellierung zentralen Gebieten: Entdeckung und Nachweis neuer neutraler oder geladener Zwischenstufen, die Schlüsselrollen als Katalysatoren oder Zwischenprodukte in der Atmosphäre der Erde, anderer Planeten oder Satelliten spielen. Cacace entdeckte durch Kombination von Theorie und Massenspektrometrie neue ungeladene, exotische Moleküle wie O₄, N₄, neue Stickstoff-, Kohlenstoff- und Schwefeloxide von großer Bedeutung sowohl für die Grundlagenforschung als auch wegen ihrer möglichen Rolle in der Atmosphäre.^[2,3]

Er war ein ausgezeichneter Lehrer mit der Begabung, schwierige Fragen zu vereinfachen. Es gelang ihm, Studierenden und Mitarbeitern seinen Enthusiasmus und seine endlose Neugier in Bezug auf die Chemie zu vermitteln. Sein ganzes Leben hat der wissenschaftlichen Forschung gewidmet. Er hinterlässt seine Frau Gabriella, seinen Sohn Filippo und seine Tochter Marina, sowie viele Schüler und Freunde, die das Privileg genossen, viele wunderbare Jahre mit ihm zu arbeiten.

Fulvio Cacace war ein wirklich außergewöhnlicher Chemiker und hingebungsvoller Lehrer, der zu vielen Aktivitäten unseres Berufes beitrug, und auch ein guter Freund. Er hinterließ wichtige Beiträge zur Chemie, die als dauerhafte Erinnerungen und Inspiration für kommende Generationen wirken werden.

George A. Olah
University of Southern California
Los Angeles (USA)

- [1] F. Cacace, *Science* **1990**, *250*, 392.
[2] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *41*, 4062.
[3] F. Cacace, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3838