



ELECTROQUÍMICA Y LA QUÍMICA DE SÍNTESIS

Fritz Räuchle e Isabel Díaz Tang
Instituto de Corrosión y Protección (ICP-PUCP)

INTRODUCCIÓN

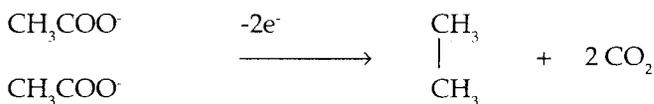
En nuestro medio, habitualmente los temas de «Electroquímica» de los cursos básicos al nivel universitario tratan principalmente los aspectos termodinámicos relacionados con el comportamiento de especies electroactivas en sistemas acuosos; pocas veces se amplía la discusión a otros campos, como al de la «Cinética Electroódica» o al de la «Electroquímica Analítica» (con excepción de la aplicación del concepto de pH) y, menos frecuentemente aun, abarca la síntesis, sea orgánica o inorgánica.

Queremos seguir contribuyendo a la superación de estas deficiencias a través de la siguiente exposición, tal cual fuera nuestra intención en el artículo publicado acerca de las relaciones entre la electroquímica básica y los problemas de corrosión [1].

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Hace ya 145 años que Kolbe [2] realizó la primera síntesis electroorgánica haciendo pasar altas densidades de corriente eléctrica a través de una solución concentrada de acetato de potasio con el siguiente resultado:

Revisión



(Semirreacción anódica)

Sobre el cátodo se libera hidrógeno y sobre el ánodo se forma etano y dióxido de carbono.

El escaso entendimiento del mecanismo de esta reacción y, por ende, el hecho no poder prever qué otros ésteres de ácido carboxílico (además del acetato) podían ser transformados “según Kolbe”, exaltó los ánimos de algunos científicos de la época, quienes dedicaron arduos esfuerzos en esta dirección. Así, en los años siguientes muchas sales de ácidos grasos o semiésteres de ácidos dicarboxílicos fueron oxidados anódicamente para obtener los hidrocarburos correspondientes y ésteres de ácidos dicarboxílicos, respectivamente [3]. Aunque el mecanismo aún no ha sido del todo clarificado, lo que hasta hoy parece aceptarse [4] es que se forman radicales en el ánodo luego de la descarga, los cuales, debido a su gran acumulación en el límite activo de fases, reaccionan entre sí y que, para estos fines, la alineación de la molécula jugaría un importante papel.

Desde el punto de vista técnico la síntesis de Kolbe ofrece la posibilidad de transformar en un solo paso ácidos carboxílicos (en sistemas acuosos o metanólicos) en productos bifuncionales. Una de las más importantes reacciones llevadas a cabo a escala técnica es la dimerización de ácido adípico en ácido sebácico.

Al final del siglo XIX las reducciones electroquímicas ocuparon de lleno el interés de los investigadores. Son de mencionar nombres como Haber, Tafel, Elbs, Löb y Fichter vinculados a conceptos como *potencial de electrodo*, *material de electrodo*, *medio*, *densidad de corriente* y *temperatura*, los cuales fueron estudiados exhaustivamente por tener, todos estos parámetros, influjo en las reacciones electroquímicas.

Sin embargo, lejos de las posibilidades que se ofrecen hoy en día, la investigación en este campo adolecía de un entendimiento fundamental. La química catalítica adquirió entonces fuerza, lo que restó económicamente importancia a la electroquímica aplicada a la síntesis.

Heyrovský [5,6] dio un nuevo impulso al desarrollo de la electroquímica con la invención de la polarografía. Rápidamente los químicos entendimos que las reducciones se realizan por etapas y que se podía determinar el voltaje que garantizara un rendimiento del 100% de corriente, así como el número de electrones que intervenía en una reacción determinada.

Cabe destacar que fue Lingane [7] quien, en 1943, unió un polarógrafo a un potencióstato, un dispositivo que mantiene constante en el tiempo un potencial, que posibilitaba una electrólisis selectiva de cantidades mayores. Recién en los años 60 comenzó el despegue de esta técnica. Frutos visibles en la industria son el llamado “proceso de Monsanto”, que consiste en la hidrodimerización del acrilonitrilo al adiponitrilo educto para la fabricación de la fibra Nylon, y la síntesis de tetraalquilplomo de la empresa Nalco (actualmente abandonada por regulaciones ambientales).

ESTADO ACTUAL

La modificación física y/o química de la superficie del electrodo, el uso de reacciones de transferencia electrónica y la fotoelectroquímica definen la perspectiva que hoy en día domina este campo de la química de síntesis.

Se puede afirmar, sin lugar a dudas, que los procesos electroquímicos industriales ahora se han establecido firmemente.

Esta ganancia de terreno de la síntesis electro-orgánica (EOS) (sobre la electroinorgánica, véase más adelante) se debe no sólo al avance descrito, sino a un decisivo factor adicional, que cada día cobra más fuerza en cualquier actividad que el hombre desee desarrollar: el aspecto medioambiental.

La EOS ofrece un continuo perfeccionamiento en el logro de una notable selectividad del producto, sin requerir la presencia de catalizadores en la mezcla reactante.

La remoción o adición de un electrón es una reacción simple y directa

Las reacciones se realizan en circuito, lo que quiere decir que casi no hay subproductos, como se mencionó antes.

El uso de electrones significa que no hay subproductos químicos ajenos. ¡Cuántas oxidaciones se realizaban por medio del trióxido de cromo en cantidades estequiométricas! Hoy se sabe que este óxido de un metal pesado es altamente tóxico. Un cuestionamiento similar es aplicable a la oxidación mediante permanganato.

A continuación se cita ejemplos de algunas de estas reacciones de oxidación clásicas:

1. p-nitrotolueno → ácido p-nitrobenzoico
2. anilina → p-benzoquinona
3. m-trifluorometilanilina → ácido trifluoracético
4. difenilmetano → benzofenona
5. trinitrotolueno → trinitrobenzeno

Con el permanganato de potasio podemos mencionar algunas reacciones adicionales:

1. fenilhidroxilamina → nitrosobenceno
2. quinolina → ácido quinolínico

La densidad de corriente sobre la superficie metálica influye directamente sobre el producto final y se la puede fijar con suma facilidad.

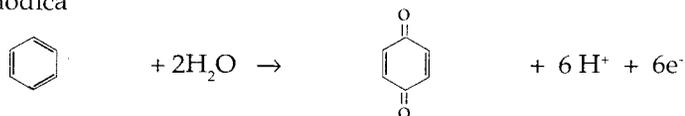
La mencionada síntesis del adiponitrilo consiste en una copulación reductora de dos moléculas de acetonitrilo en un ambiente localmente hidrofóbico, mediante la presencia del ion tetraetilamonio (este catión impide la presencia de agua en la superficie del electrodo de Pb, Cd o Hg, en caso contrario se obtendría simplemente propionitrilo.)

Esta síntesis, del tipo EOS, genera unas 500 000 toneladas anuales del educto para el Nylon 6.6 [7].

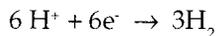
Principios de la EOS [8]

Utilizaremos la oxidación del benceno a la quinona para explicar el principio de la EOS.

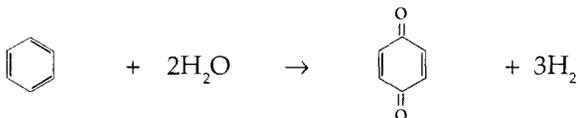
Reacción anódica



Reacción catódica



Reacción global



Se trata de una electrólisis tradicional de una dispersión de benceno en agua entre dos electrodos a un determinado potencial. El anolito se separa del catolito mediante una membrana permeable a los protones, pero impermeable a las voluminosas moléculas de la quinona y del benceno.

Como en todos los procesos electrolíticos, el ánodo sirve de sumidero de electrones y el cátodo de fuente de electrones. La corriente neta es transportada del anolito al catolito, vía los portadores de carga positiva.

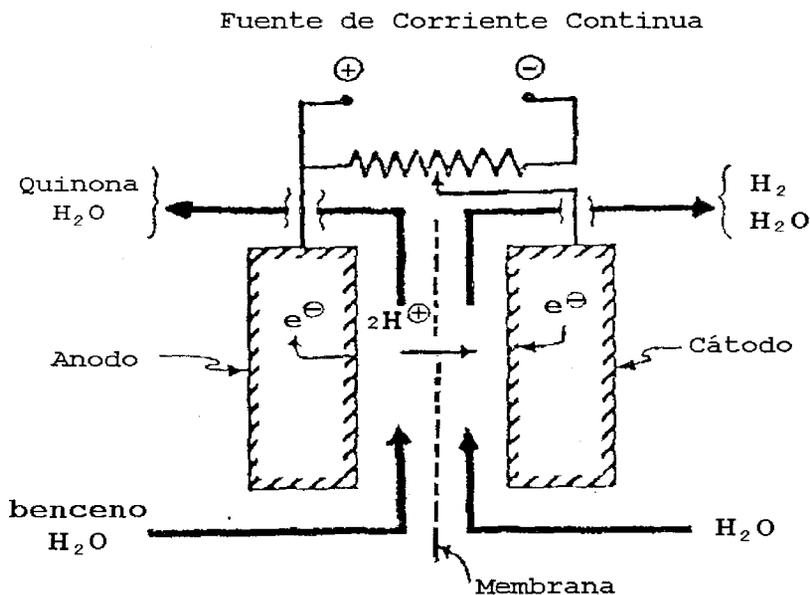


Fig.1. Esquema de una típica celda electrolítica utilizada

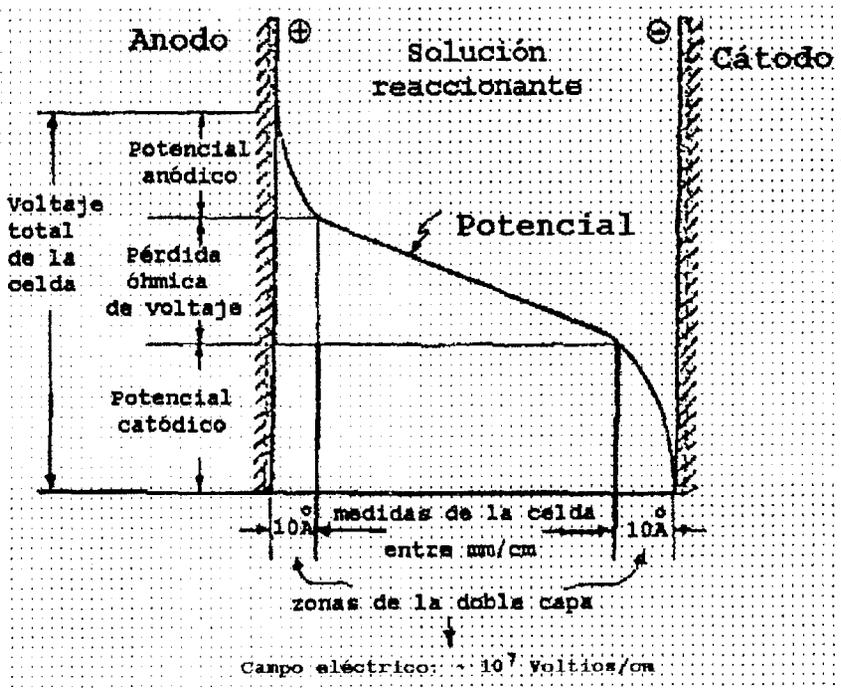


Fig. 2: Detalle de la distribución del potencial en la celda

El alto voltaje de 10^7 V/cm dentro de la llamada doble capa (según Helmholtz) es necesario para poder romper los enlaces químicos.

¡Importante! No debemos confundir esta caída voltaica con el voltaje total, que frecuentemente sólo es de 4-5 voltios.

Para ilustrar el potencial necesario para una reacción, sirve el siguiente cuadro (9):

Potencial (en V)	Energía (en kcal)	
+4	80	ion carbonio ↑ -e ⁻
+3	60	
+2	40	cación $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ radical libre
+1	20	
0	0	Educto: Molécula orgánica
-1	20	↑ +e ⁻ + H [⊕]
-2	40	anión $\xrightarrow{+H^{\oplus}}$ radical libre
-3	60	
-4	80	↓ +e ⁻ carbanión

Se representa el potencial y los equivalentes en kcal necesarios para la creación de un ion carbonio y de un carbanión respectivamente, partiendo del educto; en nuestro ejemplo (caso del benceno) a un potencial cero.

Los iones y radicales formados sobre la superficie electródica y dentro de la doble capa permiten una serie de reacciones cuya dirección puede ser controlada mediante el control del potencial entre los electrodos, que regula el flujo de electrones.

Otro factor importantísimo está representado por el material del cual está hecho el electrodo. Este material condiciona, entre otros aspectos, los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas sobre su superficie.

Los radicales formados, según el cuadro anterior, dan lugar a reacciones del tipo polimerización. Se habla entonces de una *polimerización electroinducida*.

DISEÑO DE LAS CELDAS DE REACCIÓN

Existen 4 formas básicas usuales de celdas:

1 celda de superficie plana
3 celda de lecho fluidizado

2 celda de lecho relleno
4 celda de soluciones bombeadas

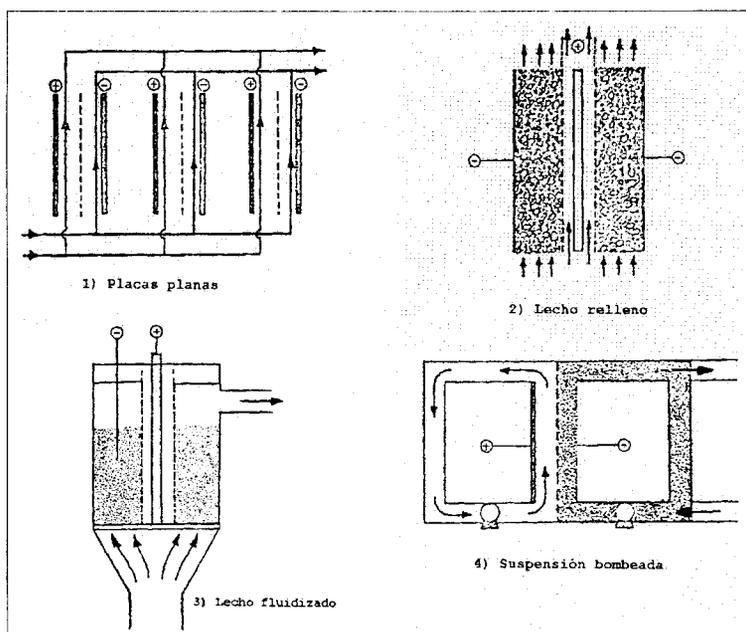
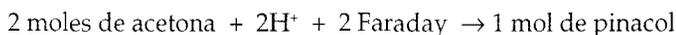
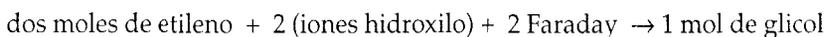
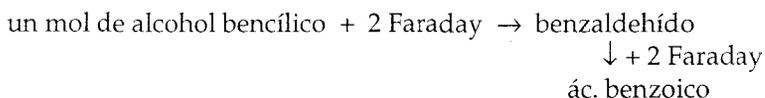


Fig. 3: Celdas representativas usadas en la síntesis electroorgánica

Todas las celdas tienen en común que el educto está en continuo movimiento, tal como indican las flechas. La superficie reactiva varía bastante entre los 4 modelos mostrados y es óptima en los de lecho fluidizado y en el de suspensión bombeada. Las partículas inertes, pero conductoras de corriente, son mayormente de grafito. La superficie reactiva (cada esfera es un pequeño reactor) varía naturalmente, según el tamaño de las partículas. El material de las membranas es polipropileno o PVC poroso. Las más promisorias, por su resistencia física, son las hechas a base de un tipo de teflón.

Como materiales de los electrodos se usa una gama de variedades entre las cuales figura SiC , B_4C y WC , pero también «metales platinizados», que se conocen también en el ámbito de la corrosión por su utilización como «ánodos inertes».

Algunos ejemplos de reacciones que llevan a productos "difíciles", desde el punto de vista convencional, pero fáciles de obtener por vía electroorgánica, son:



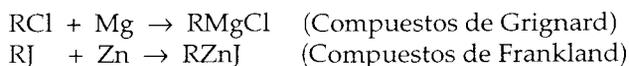
ELECTRODOS DE SACRIFICIO (ELECTRODOS SOLUBLES)

Una vez agotado el concepto del electrodo inerte, la investigación se concentró en electrodos que intervienen directamente en la síntesis electroorgánica.

En el caso de una oxidación estos ánodos se llaman, en concordancia con los ánodos protectores en corrosión, «electrodos de sacrificio», aunque al nivel industrial son más bien conocidos con el nombre de “electrodos solubles”.

Muy conocidos dentro de este género de compuestos obtenidos son los metales de Grignard y Frankland que usaban metales activos (Mg y Zn), sin necesidad de la intervención directa de una corriente externa, gracias a su reactividad inherente.

Por ejemplo:



El siguiente paso, para poder usar más metales y no solamente Mg y Zn, consistió en prepararlos con una superficie grande y distorsionada para hacer crecer de esta manera su reactividad. Este aumento de reactividad del metal se consiguió mediante evaporación a alta temperatura y la consiguiente condensación a temperaturas muy bajas en vacío.

Pero esta técnica no pudo competir con la síntesis electroorgánica, porque ésta se realiza a temperatura ambiente, sin tener que recurrir a condiciones extremas.

Los dos electrodos, el ánodo y el cátodo, son susceptibles a estas reacciones.

Síntesis directa sobre cátodos de sacrificio

La reducción irreversible de haluros de alquilo ha sido estudiada con los metales Hg, Pb, Sn y Tl mayormente [10].

Representativos y típicos productos son: $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2$; $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; R_2TlHal ; $\text{R}_3\text{Sn-SnR}_3$. Un ejemplo «exótico» está dado por $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

Síntesis directa sobre ánodos de sacrificio

Las condiciones experimentales son muy severas, llegando a aplicarse hasta 50 voltios.

Se aplica para obtener principalmente compuestos del Cd, que de otra forma **no** se podrían sintetizar; éstos son casi siempre del tipo RCdI ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_5 , C_6F_5 y CF_3).

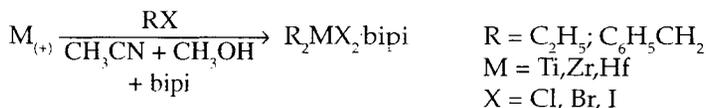
Muchas veces estos compuestos sólo son estables con ligandos del tipo biperidilo, fenilo y dioxanilo, especies presentes en el electrólito para aumentar su conductividad o adicionadas intencionalmente para aumentar la estabilidad química de los compuestos esperados.

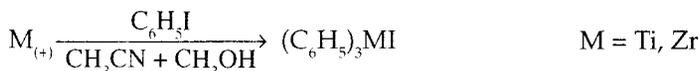
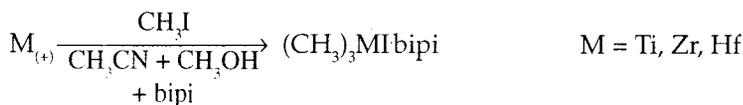
También se logran sintetizar con facilidad compuestos acrílicos del Zn, que de otra forma **tampoco** podrían ser obtenidos.

En una celda en presencia de acetonitrilo y metanol (para garantizar una cierta conductividad, como en el caso anterior) se electrolizan bajo las condiciones de «cátodo de sacrificio» metales como Ti, Zr o Hf y se obtienen productos del tipo:



En presencia de biperidilo:





Estas mencionadas síntesis sólo representan una pequeña selección de las posibilidades que abre esta técnica.

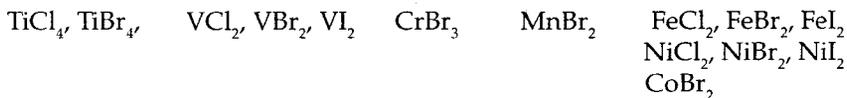
Una contribución muy significativa a la *Química Inorgánica* la hicieron, por ejemplo, J.J. Habeeb y D. Tuck [11] con la síntesis de **sales metálicas anhidras** y con **estados de oxidación** muchas veces **inferiores** que, a menudo, son de muy difícil síntesis.

El camino tradicional para obtener estos compuestos es la halogenación del metal correspondiente en un tubo de cuarzo cerrado a 200 - 800 °C. Se obtienen los estados de oxidación superiores. Después sigue una reacción de reducción con el mismo metal, lo que significa una reacción del tipo «coproporción».

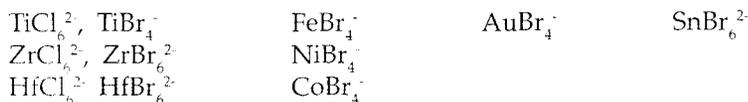


Quien ha tenido que preparar este tipo de compuestos sabe que, la exclusión de humedad (el peligro de hidrólisis) y los largos tiempos de reducción (interviene un sólido, lo que significa que la velocidad de difusión dentro de un sólido determina la velocidad de reacción), implican trabajos de suma laboriosidad.

Mediante EOS pueden ser obtenidos los siguientes compuestos:



Al electrolizar los metales correspondientes usándolos como ánodo en presencia de sales del tipo tetraalquilamonio se obtienen con facilidad los complejos aniónicos correspondientes:



Este tipo de síntesis puede ser ejemplificado de manera simple mediante el proceso de obtención del VCl_2 :



El primer paso consiste en la electrólisis del vanadio en acetonitrilo con el potencial regulado y el segundo paso en la descomposición térmica del complejo. Los rendimientos habituales de estas reacciones llegan a 80 - 90 %.

Esta incursión en la Química Inorgánica de Síntesis resulta propicia para introducir algunos aspectos fundamentales de la EIS (*electroinorganic synthesis*), la cual implica procesos electroquímicos de suma importancia a escala industrial.

SÍNTESIS ELECTROINORGÁNICA (EIS): OBTENCIÓN DEL ALUMINIO

El aluminio es un metal cada vez más empleado en la industria automovilística y su producción tiene que resultar cada vez más económica y ambientalmente aceptable. Por ello, consideramos muy ilustrativo citar el caso de la "síntesis" (u obtención) del aluminio para ejemplificar diversos aspectos de los procesos industriales que aplican los principios de la síntesis electroinorgánica.

La electrólisis para la obtención del aluminio corresponde a uno de los más antiguos procesos electrolíticos, así como a uno de los que más energía eléctrica utilizan, comparable con el de la industria cloro - álcali [13]. Por esta razón, durante mucho tiempo se ha intentado lograr la reducción del óxido de aluminio sin utilizar energía eléctrica, sin que estos esfuerzos hayan resultado exitosos hasta ahora. Ante esta situación, se ha dirigido la atención entonces a tratar de obtener un mayor rendimiento de la corriente.

El proceso no es químicamente complejo, pero sí es muy laborioso. En primer lugar, la materia prima (bauxita) es tratada con una solución de hidróxido de sodio a 140 – 250 °C para separar el óxido de hierro (a cuya presencia se debe el color más o menos rojo que presenta el mineral) y otras impurezas, las cuales forman un sedimento muy fino; la separación de éste (mediante sedimentación y filtración) y almacenamiento implica una labor relativamente ardua. La solución purificada, básicamente aluminato de sodio, es luego inoculada con cristales de hidróxido ortoaluminico (hidrargilita) y el lixiviado es entonces nuevamente vertido sobre la bauxita tratada. A partir del hidróxido se obtiene por calcinación el óxido de aluminio que será utilizado en la electrólisis.

A partir de aquí existen diversas variantes.

El método “clásico” consiste en la disolución del Al_2O_3 mediante criolita (Na_3AlF_6) fundida, la cual sirve de electrolito (a diferencia de los casos del magnesio y del sodio, el aluminio no se obtiene por electrólisis de sales de este metal, ya que éstas son térmicamente inestables; así por ejemplo, el tricloruro de aluminio sublima a presión normal antes de llegar a fundirse). La electrólisis se lleva a cabo a temperaturas elevadas (T

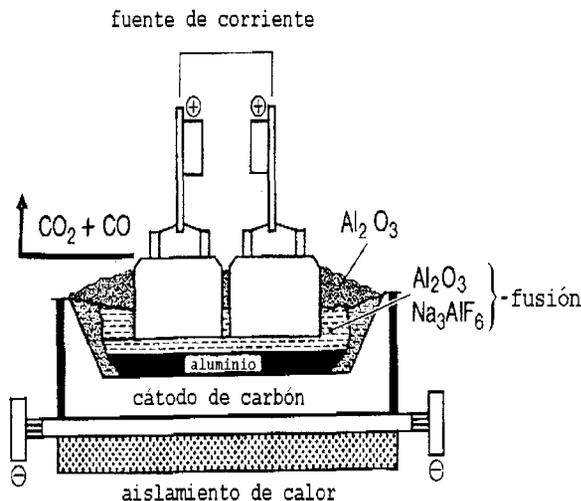


Fig. 4. Principio de la celda de electrólisis de sales fundidas de aluminio.

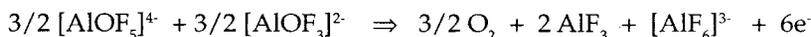
= 940 – 970 °C) utilizando ánodos (bloques) de carbón (no grafito; en realidad se trata de coque aglomerado con alquitrán, material muy resistente a altas temperaturas y al ataque de la escoria; por su forma de bloque, permite un cómoda disposición de los ánodos, que facilita el reemplazo de los electrodos desgastados); “oficialmente”, el cátodo también es de carbón, pero en realidad el mismo aluminio fundido actúa como tal, mientras que la capa de carbón que cubre la tina de acero sólo tiene por función proveer un transporte más “limpio” de la corriente (ver Fig. 4). En principio, los productos de electrólisis son aluminio (en el cátodo) y oxígeno (en el ánodo). Como información técnica es interesante hacer notar que, para obtener una tonelada de aluminio se necesitan 4 toneladas de bauxita y 0,08 toneladas de criolita.

Este método presenta varios requisitos e inconvenientes. De un lado, para poder obtener un rendimiento de 90% (máximo) el óxido de aluminio debe poseer un alto grado de pureza, ya que el electrólito no puede ser purificado; asimismo, existen varias reacciones secundarias que afectan la eficiencia de corriente, además de la formación de CO y CO₂ por ataque del oxígeno sobre el ánodo y de CF₄ (evidencia aún en estudio):

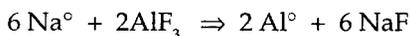
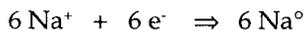
Reacción intercalada



Anodo



Cátodo



Finalmente, no puede dejar de mencionarse otros factores: el llamado “efecto de ánodos” (aumento notable – 4 a 5 veces – y esporádico del voltaje que causa una “desconexión” de uno o más ánodos, con la consiguiente formación de un arco eléctrico y causando, a la vez, un incremento en el consumo de energía, que conlleva un sobrecalentamiento de la fusión), cuyo origen aún no está bien comprendido, pero parece estar

relacionado con una disminución en la concentración de Al_2O_3 y con la presencia de iones fluoruro; los altos costos energéticos (la energía mínima que debe proveer una planta es de 6,43 kWh / kg Al) y la observación de requisitos particulares de diseño, generados por el campo magnético que se deriva de las altas densidades de corriente utilizadas y la naturaleza diamagnética del aluminio. Para obtener 1 t de Al se necesitan 4 t de bauxita y 0,08 t de criolita.

Un proceso más moderno fue ideado con la finalidad de salvar algunos de los principales inconvenientes antes mencionados. Así, el proceso "Alcoa" (Alcoa = Aluminium Corporation of America) parte de tricloruro de aluminio y aplica la electrólisis de un baño fundido de, por ejemplo NaAlCl_4 con 10% AlCl_3 (no se parte directamente del tricloruro de aluminio porque éste se encuentra, a partir de 182,7 °C, como dímero, una especie no electroactiva; al estado sólido sí conduce la corriente). Este método emplea una celda de columna de platos (una celda bipolar con varios platos de grafito, ánodos y cátodos), separados por distancias de

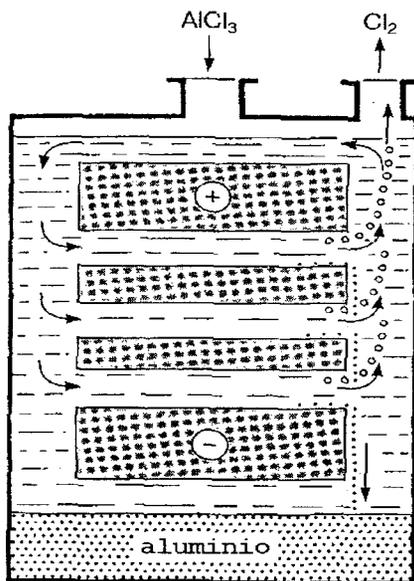


Fig. 5. Esquema de la celda de electrólisis para la obtención de aluminio a partir de tricloruro de aluminio (proceso Alcoa)

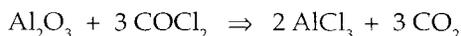
sólo 15 a 20 mm (en el método "clásico" los ánodos deben ser móviles, de manera que su distancia al cátodo sea la mínima posible), tal como se representa esquemáticamente en la Fig. 5.

El proceso Alcoa presenta varias ventajas respecto al método tradicional:

	Electrólisis de AlCl_3	Electrólisis clásica de NaAlF_4
Densidad de corriente	10000 A/m ²	10000 A/m ²
Voltaje de celda	3,2 V	4,5 V
Distancia ánodo - cátodo	15 a 20 mm	30 a 50 mm
Temperatura de trabajo	ca. 700 °C	960 °C
Rendimiento de corriente	menor que 90 %	80 a 95%

Como se puede observar, se logra un considerable ahorro en energía. Pero tampoco este método moderno resuelve todos los problemas.

El material de partida para el proceso Alcoa es el AlCl_3 , el cual debe ser obtenido haciendo reaccionar el óxido de aluminio con fosgeno:



de donde el AlCl_3 sublima, produciéndose además el inerte gas CO_2 .

Este camino es relativamente complicado y caro; de otro lado, no puede ser sustituido por la neutralización del óxido de aluminio con ácido clorhídrico ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \Rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$) porque se obtiene el hexahidrato de la sal ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que no puede ser deshidratado (la electrólisis requiere un producto anhidro) porque al calentarlo se hidroliza, volviendo a obtenerse los eductos. Por ello, luego se propuso como alternativa, la fosgenación directa de la bauxita y posterior separación del cloruro de hierro y del cloruro de aluminio mediante destilación fraccionada, pero también es posible realizarla mediante sublimación de éste último.

De otro lado, la pequeña distancia entre ánodo y cátodo permite una nueva reacción entre el aluminio y el cloro desprendido durante la electrólisis. Esto podría evitarse aumentando la distancia entre estos elementos, pero entonces se volvería a las mismas condiciones del método

clásico y se perdería la ventaja de la disminución del voltaje de la celda. Entonces, se ha pensado que una posible solución sea la utilización de un diafragma. La pregunta que surge entonces es: ¿de qué material?

Finalmente, los ánodos de grafito no son estables y si se quisiera mantener la disposición bipolar de la celda, tendría que usarse un material que sirva tanto de ánodo como de cátodo. ¿Metales? Entonces deben ser estables en el metal fundido (por ejemplo, Ti no podría ser utilizado). Si no se encuentra el material apropiado, entonces tendría que pensarse en utilizar una celda monopolar, donde podrían emplearse materiales distintos para ánodo y cátodo.

A medida que aumenta el conocimiento sobre el tema, nuevas interrogantes van surgiendo, nuevos retos se van presentando. "Tanto en la Química, cuanto especialmente en la Electroquímica, existen siempre distintas sorpresas. La investigación sólo termina cuando uno se da por vencido".

BIBLIOGRAFÍA

- 1) F. Räuchle e I. Díaz, *Rev. Quím. PUCP*:XIII N° 1 (1999), 39-53.
- 2) H. Kolbe, Justus Liebigs, *Ann.Chem.* 69 (1849) 257
- 3) A. C. Brown and J. Walker, Justus Liebigs, *Ann. Chem.*, 261 (1891) 107
- 4) H. Lund, *Acta Chem. Scand.* B 37 (1983) 361.
- 5) J. Heyrowsky, *Acta Chem. Listy* 16 (1922) 256.
- 6) J. Heyrowsky et M. Shikata M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 44 (1925) 496.
- 7) J. J. Lingane, C. G. Swain and M. J. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1348.
- 8) J. L. Fitzjohn, *Chem. Eng. Progr.*, 71, 2 (1975) 85.
- 9) M. Fleischmann and D. Fletcher, *Platinum Metals Review*, 13, 46, (April 1969)
- 10) J. J. Habeeb and D. G. Tuck, *J. Organometallic Chem.* 146, 213 (1978)
- 11) J.J. Habeeb and D. G. Tuck, *Inorganic Syntheses*, 19, 123 (1979)
- 12) D. G. Tuck, *Pure & Appl. Chem.* 51 (1979), 2005.
- 13) E. Zirngiebl, **Einführung in die Angewandte Elektrochemie**. Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main (1993), pp. 77-85, 136-143.