Oberflächenreaktionen lepidoider Farbstoffsilikate unter Erhaltung der silikatischen Si-O -Farbstoffbindung

Von HEINZ SAUKEL

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn
(Z. Naturforsch. **18 b**, 345—349 [1963]; eingegangen am 21. Dezember 1962)

Lipidoide Farbstoffsilikate $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}]^{(\text{OFbst})^n}_{(\text{OH})_6}$ des Kristallvioletts, des Pararosanilins und des Thionins sind in indifferenten, wasserfreien Lösungsmitteln zur Salzbildung mit Perchlorsäure, zur Methylierung, Acetylierung und Diazotierung befähigt. Bei allen Reaktionen bleibt die silikatische Si-O -Farbstoffbindung erhalten.

In früheren Arbeiten^{1, 2} konnte gezeigt werden, daß sich die Oberfläche der lepidoiden Kieselsäure $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}](\text{OH})_6$ durch Ionenaustausch-Vorgänge nach Gl. (1)

in eine einheitliche, gleich große, organische Oberfläche überführen läßt. Bei dieser Austauschreaktion lagern sich die Farbstoffkationen unter bestimmten Versuchsbedingungen (p_{H} und Konzentration der Farbstofflösung) in einer bestimmten Stellung und in einmolekularer Dicke auf der Kieselsäure-Oberfläche an, und es entstehen definierte lepidoider Farbstoff-Silikate. Derartige lepidoider Silikate organischer Kationen bieten infolge ihrer definierten Oberflächengröße, der festgelegten Anordnung und Stellung ihrer Liganden und der großen chemischen Variierbarkeit derselben günstige Bindungen für Untersuchungen auf dem Gebiet der Oberflächenchemie und speziell der Oberflächen-Verbindungen.

In dieser Arbeit sollen an Hand bekannter Reaktionen die Möglichkeiten gesucht werden, unter denen sich chemische Veränderungen an den organischen Liganden der Silikate vornehmen lassen, ohne daß dabei die organischen Kationen von der Kieselsäureoberfläche abgespalten werden, d. h. unter Aufrechterhaltung der silikatischen Si-O -Kationenbindung. Die wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung derartiger Reaktionen ist ein geeignetes Reaktionsmedium. Es kommen nur wasserfreie, indifferente Lösungsmittel in Frage, die keine Spaltung der silikatischen Si-O -Kationenbindung durch $\text{H}^{\oplus}$ -Ionen bewirken, und in denen

auch Säuren undissoziiert bleiben. Am geeignetsten haben sich wasserfreies Benzol und Tetrachlorkohlenstoff erwiesen.

Als Kationen der organischen Silikate wählten wir die Farbstoffe Kristallviolett, Pararosanilin und Thionin (LAUTHSches Violett). Auch andere organische Kationen wie z. B. Amine, Alkaloide etc. können verwendet werden, aber die Farbstoffe haben den großen Vorteil, daß sie chemische Veränderungen sehr häufig durch Farbänderungen anzeigen. Mit den genannten Farbstoffsilikaten haben wir folgende Reaktionen durchgeführt: Salzbildung mit Perchlorsäure, Methylierung mit Methyljodid und Dimethylsulfat, Acetylierung mit Acetanhydrid und Diazotierung mit *iso*-Amylnitrit mit anschließender Kupplung.

Bei all diesen Reaktionen ist zu beachten, daß der Platzbedarf der Umwandlungsprodukte eine ausschlaggebende Rolle für die Möglichkeit der Reaktionen und die Zahl der umsetzbaren Gruppen spielt. Solange sich die Substituenten senkrecht über den Farbstoffmolekülen der lepidoiden Farbstoffsilikate anzulagern vermögen, kann man von einer geschlossenen Farbstoffoberfläche ausgehen.

Geht dagegen die Molekülvergrößerung infolge einer Substitution oder einer anderen Reaktion nur in der Ebene des angelagerten Farbstoffkations, d. h. parallel zur Kieselsäureoberfläche, vor sich, dann muß man von einem Silikat ausgehen, bei dem die Kieselsäureoberfläche nur teilweise mit Farbstoffmolekülen bedeckt ist und für die neu hinzutretenden Substituenten bzw. Reaktionspartnern noch genügend Platz zur Verfügung steht.

¹ H. KAUTSKY u. H. SAUKEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 355 [1959].

² H. SAUKEL, Z. Naturforsch. **18 b**, im Druck [1963].

Umsetzungen des Kristallviolett-Silikates

a) Salzbildung mit Perchlorsäure

Eine wäßrige Lösung von Kristallviolett ändert bei Zugabe starker Mineralsäuren ihre Farbe von violett über blaugrün nach orangegelb. Das lepidoides Kristallviolett-Silikat zeigt das gleiche Verhalten, wenn man zu einer Suspension desselben in Benzol, Perchlorsäure in Eisessig zugibt. Die Salzbildung mit Perchlorsäure in wasserfreiem Medium ist für den Nachweis der Beständigkeit der silikatischen $\geq \text{Si}-\text{O}$ -Farbstoff-Bindung besonders gut geeignet: Das violette Kristallviolett-Silikat geht bei Zugabe von einem Mol Perchlorsäure pro Mol Farbstoff in die blaugrüne, zweifach positiv geladene „Malachitgrünstufe“ und bei Zugabe eines weiteren Mols Säure in die orangegelbe Stufe über, d. h., die beiden tertiären Aminogruppen des Farbstoffmoleküls sind durch die H^+ -Ionen der Perchlorsäure nacheinander quarterniert worden. Wäre durch die Einwirkung der Perchlorsäure auf das Kristallviolett-Silikat die silikatische $\geq \text{Si}-\text{O}$ -Farbstoff-Bindung nach Gl. (2) gesprengt worden, $\geq \text{Si}-\text{O}-(\text{KV}) + \text{HClO}_4 \rightarrow \geq \text{Si}-\text{O}-\text{H} + (\text{KV})-\text{ClO}_4$ (2), dann hätte nach Zugabe von einem Mol Perchlorsäure pro Mol Farbstoff die violette Farbe bestehen bleiben müssen, und der Farbumschlag von violett nach blaugrün hätte erst nach Zugabe des zweiten Mols Säure auftreten dürfen.

auf die Quarternierung der tertiären Aminogruppen, d. h., nur die organische Phase des Silikates war an der Reaktion beteiligt.

b) Methylierung unter Druck

Die Einwirkung von Methyljodid unter Druck führt zur Quarternierung einer Dimethylamino-gruppe. Das Kristallviolett-Silikat geht in das blaugrüne Jodgrün-Silikat über.

Diese Verbindung ist stabil und spaltet erst beim Erhitzen im Hochvakuum unter Rückbildung des

Der Verbrauch von nur einem Mol Perchlorsäure pro Mol Kristallviolett zur Bildung der „Malachitgrünstufe“ und von zwei Mol Perchlorsäure zum Farbumschlag nach orangegelb können als Beweis dafür angesehen werden, daß eine positive Ladung des Farbstoffmoleküls durch das Kieselsäureanion kompensiert worden ist.

Man schlämmt das trockene Kristallviolett-Silikat in einem Erlenmeyer-Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß in 50 ml absolutem Benzol auf und gibt unter gutem Umrühren (Magnetrührer) 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig bis zum Farbumschlag von violett nach blaugrün, bzw. von violett nach orangegelb zu. Die Reaktion verläuft so schnell, daß sie auch zur quantitativen Bestimmung des an der Kieselsäure gebundenen Farbstoffes dienen kann.

Einwaage KV-Silikat [mg]	entspricht mMol KV	Verbrauch ml 0,1-n. HClO_4	Verbrauch Mol HClO_4 pro Mol KV
1. Farbumschlag nach blaugrün			
294,7	0,181	1,95	1,07
107,4	0,067	0,7	1,04
2. Farbumschlag nach orangegelb			
197,0	0,121	2,47	2,04

Tab. 1. Titration von Kristallviolett-Silikat mit 0,1-n. Perchlorsäure.

Die Quarternierung des Kristallviolett-Silikates ist nach Gl. (3) vor sich gegangen. Bei dieser Reaktion ist die silikatische $\geq \text{Si}-\text{O}$ -Farbstoffbindung nicht gesprengt worden. Die Umsetzung beschränkte sich

Kristallviolett-Silikates Methyljodid ab. Auch bei dieser Reaktion bleibt die silikatische $\geq \text{Si}-\text{O}$ -Farbstoffbindung erhalten und nur die organische Oberfläche wird verändert.

2. Umsetzungen des Pararosanilin-Silikates

Um die Variationsbreite der Oberflächenreaktionen zu vergrößern, wählten wir Silikate, deren Oberfläche primäre Aminogruppen tragen. Als vorteilhaft erwiesen sich das Pararosanilin- und das Thionin-Silikat.

Für die Umsetzungen der Pararosanilin-Silikate wurde ein Farbstoffsilikat der Zusammensetzung $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}]_{\text{(OPR)}_{0,21}^{\text{OH}}_{5,79}}$ eingesetzt. Dieses Farbstoffsilikat, dessen Oberfläche zu 35% mit Pararosanilin-Molekülen bedeckt ist, wurde als Ausgangsprodukt für die folgenden Reaktionen ausgewählt, damit die Substitutionsreaktion, die alle mit einer Vergrößerung des Pararosanilin-Moleküls in der Kieselsäureebene verbunden sind, quantitativ ablaufen können.

a) Methylierung mit Methyljodid unter Druck

Die Einwirkung von Methyljodid unter Druck führt zum Jodgrün-Silikat, alle Wasserstoffatome der Aminogruppen sind durch Methylreste substituiert und eine Aminogruppe ist quarterniert. Unter verschärften Bedingungen wird die zweite Aminogruppe ebenfalls quarterniert und man erhält das orangegelbe 4-Dimethylamino, 4',4''-bis-trimethylamino-Triphenylmethan-Silikat.

b) Methylierung mit Dimethylsulfat

Die Einwirkung von Dimethylsulfat bei Normaldruck führt zur Methylsubstitution. Das Pararosanilin-Silikat geht in das violette Kristallviolett-Silikat über. Quarternierung tritt nicht ein.

c) Acetylierung mit Acetanhydrid

Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid wird je ein Wasserstoffatom einer jeden Aminogruppe durch einen Acetylrest substituiert und man erhält das violette 4,4',4''-Trisacetamino-Triphenylmethan-Silikat.

d) Diazotierung und Kupplung

Das Pararosanilin-Silikat läßt sich auch mit *iso*-Amylnitrit in Tetrachlorkohlenstoff diazotieren, und das Diazoniumsalz weiter mit Dimethylanilin kupfeln.

Bei dieser Reaktion ließ sich sehr anschaulich der Zusammenhang zwischen Molekülvergrößerung, Platzbedarf und sterischer Hinderung beim Reaktionsablauf darlegen. Die Diazotierung und auch die anschließende Kupplung verlaufen in der Molekülebene, d. h. parallel zur Kieselsäureoberfläche. Das ursprüngliche Pararosanilin-Silikat vergrößert bei dieser Reaktion seinen Flächenbedarf auf mehr als das 4-fache. Für die Diazotierung und anschließende Kupplung wurden zwei verschieden dicht belegte Pararosanilin-Silikate eingesetzt, und zwar die Silikate

bei denen die Kieselsäureoberfläche zu 35% bzw. 7% belegt ist.

Bei dem erstgenannten Silikat verlief die Umsetzung nur unvollständig. Die Stickstoffbestimmung des Reaktionsproduktes ergab pro Mol eingesetztes Pararosanilin 5,0–5,6 Mol Stickstoff, d. h., daß zwar die Aminogruppen noch diazotiert wurden, aber die Kupplung mit Dimethylanilin nicht mehr stattgefunden hat. Wie oben schon erwähnt, steigt der Flächenbedarf eines Pararosanilin-Moleküls bei der Diazotierung und Kupplung mit Dimethylanilin zirka auf das 4-fache an. Dieser benötigte Platz stand uns aber bei dem Silikat, dessen Oberfläche schon zu 35% bedeckt ist, nicht mehr zur Verfügung.

In dem Silikat $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}]_{\text{(OPR)}_{0,042}^{\text{OH}}_{5,958}}$, dessen Oberfläche nur zu 7% bedeckt ist, ist zwischen den einzelnen Molekülen genügend Platz vorhanden, daß sowohl das *iso*-Amylnitrit, als auch ganz besonders die Kupplungskomponente mit der Aminogruppe bzw. dem Diazoniumsalz reagieren kann. Die Reaktion verläuft in diesem Falle quantitativ. Das Pararosanilin-Molekül wird an allen drei Aminogruppen diazotiert und gekuppelt, ohne daß hierbei die silikatische $\geq\text{Si}-\text{O}$ -Farbstoffbindung gesprengt wird.

3. Umsetzungen des Thionin-Silikates

Das Thionin-Silikat ist zu den gleichen Reaktionen wie das Pararosanilin-Silikat befähigt. Für die folgenden Umsetzungen fand das Farbstoffsalz $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}]_{\text{(OTh)}_{0,18}^{\text{OH}}_{5,82}}$ Verwendung, bei dem die Kieselsäureoberfläche zu 33% mit Farbstoffmolekülen bedeckt ist. Die Umsetzungen beschränken sich auf die organische Phase, die silikatische $\geq\text{Si}-\text{O}$ -Farbstoffbindung bleibt bei allen Reaktionen erhalten.

Die Einwirkung von Methyljodid im Autoklaven ergibt das grüne 3-Methylamino-6-Trimethylamino-Phenazthionium-Silikat, in dem die Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Methylgruppen substituiert sind und eine Aminogruppe quarterniert wurde.

Bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat unter Atmosphärendruck werden die Wasserstoffatome der Aminogruppen des Thionin-Silikates substituiert und man erhält ein Methylenblau-Silikat. Quartierung findet nicht statt.

Die Einwirkung von Acetanhydrid führt zum einfach substituierten 3-Acetaminophenazthionium-Silikat.

Präparativer Teil

Durchführung der Versuche und Analysen

Darstellung der Farbstoff-Silikate

Die ausgefrorene und wieder aufgetaute Kieselsäure³ wird in ein 30 cm langes und 3 cm weites, mit einer Glasfritte G 3 verschlossenes Rohr gespült, welches in einem Liebig-Kühler steckt und in einem Glashahn endigt. Der Kühler dient als Heizmantel und ist mit einem Thermostaten verbunden. Die Temperatur wird auf 50 °C gehalten. Nach Spülen der Kieselsäure mit dest. Wasser und Erwärmen auf die Reaktionstemperatur wird die Farbstoff-Lösung, welche mit verdünntem Ammoniak auf p_H 6,5 eingestellt ist und eine Temperatur von etwa 55 °C hat, zur Kieselsäure gegeben. Man erneuert die Farbstofflösung erst alle 12, später alle 24 Stdn. und schüttelt den Säulinhalt täglich mehrmals kräftig durch. Nach etwa 8 bis 10 Tagen ist die Austauschreaktion beendet. Man saugt von der Farbstofflösung ab und wäscht mit 50 °C warmem Wasser von p_H 6,5, bis das Waschwasser nur noch ganz schwach gefärbt ist und trocknet das Silikat bei 100 °C im Trockenschrank.

Die Farbstofflösungen werden wie bei l. c.² beschrieben dargestellt. Farbstoffkonzentration der Lösungen: Kristallviolett 10 g/l, Pararosanilin 5 g/l und Thionin eine bei 50 °C gesättigte Lösung. Alle Lösungen werden mit verdünntem Ammoniak auf p_H 6,5 eingestellt. Kontrolle des p_H mit p_H -Meter PM 22.

Reaktionen der Farbstoffsilikate. Alle verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien waren absolut wasserfrei und frisch destilliert.

Methylierung mit Methyljodid im Autoklaven

Im 50-ml-Autoklaven werden 500 mg Farbstoffsilikat mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Methyljodid und 25 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und anschließend im Ölbad auf 100° bei der Darstellung der „Malachitgrünstufe“, bzw. auf 130° (vollständige Quartnierung des Pararosanilinsilikates) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 5 Portionen von je 20 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, trocken gesaugt und anschließend 8 Stdn. am Hochvakuum bei 80° evakuiert.

Methylierung mit Dimethylsulfat bei Normaldruck

In einer Siloxenfritte nach KAUTSKY und LIPPOLD⁴, die mit Rückflußkühler und KPG-Rührer ausgerüstet ist, suspendiert man 500 mg Farbstoffsilikat in 40 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff. Hierzu gibt man die äquivalente Menge Dimethylsulfat in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 3–5 Tropfen Pyridin und läßt unter Rühren

und Durchleiten von Stickstoff 5 Stdn. am Rückfluß kochen. Nach dem Absaugen, Waschen mit 5 Portionen von je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, trocknet man am Hochvakuum 8 Stdn. bei 80 °C.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid

Man verfährt wie bei der Methylierung mit Dimethylsulfat. Statt des Dimethylsulfates wird die äquivalente Menge Acetanhydrid eingesetzt.

Diazotierung und Kupplung

700 mg Pararosanilin-Silikat werden in der Siloxenfritte in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, der Inhalt auf 0° abgekühlt und dann 2,5 ml Amylnitrit in 100ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Nach einer halben Stde. saugt man ab, wäscht gut mit Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert erneut in diesem Lösungsmittel (40 ml) und gibt nun 2 ml Dimethylanilin in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise unter Kühlung zu. Man läßt 3 Stdn. im Eiswasser stehen, erwärmt anschließend auf Zimmertemperatur, saugt ab, wäscht 5-mal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und trocknet 8 Stdn. bei 80° am Hochvakuum.

Analysen

Jodidbestimmung nach BRAND und MODERSOHN⁵

Das Silikat wird in Wasser aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Hierzu gibt man eine wäßrige Natriumperchlorat-Lösung im Überschuß zu und kocht nochmals kurz auf. Nach 24–48 Stdn. filtriert man von der Kieselsäure ab, wäscht gut nach und verglüht den Rückstand bei 1050° zu SiO₂. Im Filtrat fällt man das Jodid mit Silbernitrat und wägt als Silberjodid aus. Aus dem SiO₂-Gehalt errechnet sich die eingesetzte Farbstoffmenge.

Ergebnisse

Auswaage SiO ₂ (mg)	mMol SiO ₂	mMol Fbst.	Auswaage AgJ [mg]	mMol Jodid	Mol J ⁺ / Mol Fbst.	Farbe des Reaktions- produktes
Kristallviolett-Silikat						
231	3,85	0,208	48,0	0,205	0,98	blaugrün
175,8	2,93	0,158	34,8	0,155	0,98	blaugrün
Pararosanilin-Silikat						
217,3	3,02	0,126	28,9	0,123	0,98	blaugrün
167,9	2,80	0,098	49,1	0,208	2,04	orangegelb
130,7	2,18	0,076	33,6	0,143	1,90	orangegelb
Thionin-Silikat						
99,3	1,65	0,049	11,2	0,048	0,98	grün

³ H. KAUTSKY u. R. IRNICH, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 193 [1958].

⁴ H. KAUTSKY u. K. H. LIPPOLD, Diplomarbeit, Leipzig 1944.

⁵ K. BRAND u. A. MODERSOHN, J. prakt. Chem. **118**, 122 [1928].

Acetylgruppenbestimmung

Die Acetylgruppen wurden nach KUHN und ROTH⁶ bestimmt. Das Silikat wird mit 50-proz. Schwefelsäure erhitzt, ohne vorher die Kieselsäure mit Flußsäure zu entfernen. Zur Bestimmung des Siliciumgehaltes wird eine zweite Probe bei 1050° zu rückstandsfreiem SiO₂ verglüht.

Ergebnisse

Einwaage Fbst.- Silikat [mg]	entspricht mMol Fbst.	Verbrauch ml 0,01-n. NaOH	entspricht mMol Ac	Mol Ac/ Mol Fbst.
Pararosanilin-Silikat				
67,9	0,032	9,49	0,095	2,92
Thionin-Silikat				
44,0	0,024	2,62	0,026	1,08

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Das Farbstoff-Silikat wurde direkt für die Analyse eingesetzt und der Stickstoffgehalt nach der Mikromethode von ROTH⁷ bestimmt. Der Silicium-Gehalt wurde wieder durch Verglühen einer zweiten Probe zu SiO₂ ermittelt.

Ergebnisse

Einwaage Fbst.- Silikat [mg]	entspricht mMol Fbst.	Verbrauch ml 0,01-n. HCl	entspricht mMol N ₂	Mol N ₂ / Mol Fbst.
54	0,005	4,7	0,047	9,15
41,5	0,004	3,8	0,038	9,26

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. KAUTSKY, danke ich sehr herzlich für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen und die wertvollen Hinweise. Meinen Dank sage ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Bereitstellung von Mitteln diese Arbeit unterstützt hat.

⁶ R. KUHN u. H. ROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 [1937].

⁷ H. ROTH, Mikrochim. Acta [Wien] **31**, 287 [1944].

Beziehungen zwischen Rotationsisomerie, Wasserstoffbrücken-Bindung und Substituenten-Effekten der organischen Chemie

VON HERBERT HOYER UND MODESTO CHUA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **18 b**, 349—359 [1963]; eingegangen am 17. November 1962)

Bei Substitutionsprodukten des Phenols mit einer Ester- oder Aldehydgruppe in Position zwei und einer Azomethingruppe in Position sechs gibt es grundsätzlich die Möglichkeit für eine Rotationsisomerie durch Stellungsverschiedenheiten der Hydroxygruppe. Beispiele für diese Rotationsisomerie wurden aufgefunden. Ist ein Substituent die Carbomethoxygruppe, so können drei Konformationen im Gleichgewicht miteinander stehen. Dies bedingt das Auftreten dreier Carbonyl-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren der in Kohlenstofftetrachlorid gelösten Verbindungen.

Durch Variation des Substituenten am Stickstoffatom der Azomethingruppe lassen sich die Gleichgewichte der Konformationen verschieben. Die freie Enthalpie der Bildung innerer Wasserstoffbrücken zur Azomethingruppe verändert sich mit der Variation der Substituenten an ihr in gesetzmäßiger Weise auf Grund einiger bekannter Substituenten-Effekte.

Bietet man einem Protonendonator in Verbindungen des folgenden Typs

(I)

(X, Y Protonenakzeptoren)

innermolekular zwei Protonenakzeptoren an, so bilden sich — unter Umständen stark einseitig lie-

gende — Gleichgewichte von Rotationsisomeren aus, deren Untersuchung von besonderem Wert ist für Betrachtungen über die sogenannten starken inneren Wasserstoffbrücken, worunter man die sechsgliedrigen versteht, wie sie beispielsweise in *o*-Nitrophenol, Salicylaldehyd, Salicylsäureestern und Salicylaldehydanil vorkommen. Die freie Enthalpie der Bildung ließ sich für solche innere Wasserstoffbrücken mit sechs Ringgliedern im Gegensatz zu den fünfgliedrigen der *o*-Halogenphenole¹ bisher nicht be-

¹ G. ROSSMY, Vortrag bei der Tagung über Ultrarottechnik, Freiburg (Brg.), Physik.-chem. Institut (Juli 1953);

G. ROSSMY, Diplomarb. Freiburg (Brg.) 1953; G. ROSSMY, W. LÜTTKE u. R. MECKE, J. chem. Physics **21**, 1606 [1953].