

# Bromokomplexe von Co(II) und Ni(II) in Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat und Trimethylphosphat

Von

V. Gutmann und K. Fenkart

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1966)

Die Bildung von Bromokomplexen von Co(II) und Ni(II) wird in Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Folgende Koordinationsformen dürften vorliegen:  $[\text{CoBr}]^+$  (oktaedrisch in *AN* und *TMP*),  $\text{CoBr}_2$  (tetraedrisch in *AN*, oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{CoBr}_3]^-$  (tetraedrisch in *AN*, oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  (tetraedrisch in *AN* und *PDC*, oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{NiBr}]^+$  (oktaedrisch in *AN*),  $\text{NiBr}_2$  (tetraedrisch in *AN*, oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{NiBr}_3]^-$  (tetraedrisch in *AN*),  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  (tetraedrisch in *AN* und *PDC*, oktaedrisch in *TMP*).

The formation of bromo complexes of Co(II) and Ni(II) is investigated in acetonitrile (*AN*), propanediol-1,2-carbonate (*PDC*) and trimethylphosphate (*TMP*) by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The following coordination forms are reported:  $[\text{CoBr}]^+$  (octahedral in *AN* and *TMP*),  $\text{CoBr}_2$  (tetrahedral in *AN*, octahedral in *TMP*),  $[\text{CoBr}_3]^-$  tetrahedral in *AN*, octahedral in *TMP*),  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  (tetrahedral in *AN* and *PDC*, octahedral in *TMP*),  $[\text{NiBr}]^+$  (octahedral in *AN*),  $\text{NiBr}_2$  (tetrahedral in *AN*, octahedral in *TMP*),  $[\text{NiBr}_3]^-$  (tetrahedral in *AN*),  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  (tetrahedral in *AN* and *PDC*, octahedral in *TMP*).

## Einleitung

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf koordinationschemische Untersuchungen haben wir u. a. das Verhalten von Co(II) und Ni(II)-Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber  $\text{Cl}^-$  und  $\text{N}_3^-$ -

Ionen untersucht. Dabei wurde vom vollständig lösungsmittelkoordinierten Metallion ausgegangen und durch Zusatz von Chloridionen<sup>1</sup> bzw. Azidionen<sup>2</sup> die einzelnen Koordinationsformen festgestellt. Da es sich hierbei um Ligandenauschreaktionen Lösungsmittel  $\rightarrow$  Anion handelt, wird der Lösungsmittelinfluß besonders deutlich hervortreten, wenn die koordinationschemischen Eigenschaften der beiden konkurrierenden Liganden nicht allzu verschieden sind. Je stärker koordinierend das Anion im Vergleich zum Lösungsmittelmolekül ist, um so stabiler werden die entstehenden Komplexe sein. Nach der Untersuchung von Azid- und Chloridionen wurden nun Bromidionen herangezogen, welche gegenüber A-Metallionen, wie Co(II) und Ni(II), schwächer koordinierend wirken als die zuvor untersuchten Anionen. Demnach waren auch nur Lösungsmittel von mittlerer Donorzahl<sup>3</sup> heranzuziehen, wie Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*). Besonders instruktiv sollte der Vergleich der Ergebnisse in *AN* und *PDC* sein, die fast dieselbe Donorzahl aufweisen<sup>3</sup>, sich aber in sterischer Hinsicht und in der Dielektrizitätskonstante deutlich unterscheiden.

### Experimenteller Teil

*Acetonitril* (Sohio, USA) wies nach mehrmaligem Fraktionieren über  $P_2O_5$ <sup>4</sup> eine Eigenleitfähigkeit von  $1-3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf. Eine Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* ergab Werte unter  $10^{-4} \text{ Mol H}_2\text{O/l}$ .

*Trimethylphosphat* (Ethyl Corp., USA) wurde, wie schon an anderer Stelle berichtet<sup>1, 5</sup>, zuerst über CaO, dann über  $Na_2CO_3$  destilliert. Der Wassergehalt lag unter  $10^{-3} \text{ Mol/l}$ .

*Propandiol-1,2-carbonat*: Dieses hochsiedende Lösungsmittel ließ sich durch mehrmaliges Fraktionieren im Vak. reinigen. Das Polarogramm des so erhaltenen Produktes wies keinerlei Verunreinigungen auf. Der Wassergehalt lag unter  $10^{-3} \text{ Mol/l}$ .

*Wasserfreie Perchlorate*: Co(II)- und Ni(II)-perchlorat-hexahydrat (Schuchardt puriss.) wurden in *PDC* und *TMP* gelöst, die Lösungen bis fast zur Trockene eingedampft, mit reinem Lösungsmittel versetzt und wiederholt eingedampft. Nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen konnte so eine Stammlösung erhalten werden. Eine Wasserbestimmung ergab Werte unter  $10^{-3} \text{ Mol H}_2\text{O/l}$ .

*Wasserfreie Hexachloroantimonate*: In Acetonitril dienten als Ausgangssubstanzen für die Komplexbildung die Hexachloroantimonate von Kobalt und Nickel. Sie ließen sich durch Umsetzen der entsprechenden wasserfreien Metallchloride mit  $SbCl_5$  in *AN* darstellen. Die Lösungen wurden zur Trockene eingedampft und die Produkte aus einem Gemisch von Dichloräthan und *AN*

<sup>1</sup> M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

<sup>2</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>3</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966); Rev. Chim. Min., im Druck.

<sup>4</sup> P. Walden und E. Birr, Z. physik. Chem. **144**, 269 (1929).

<sup>5</sup> V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

umkristallisiert. Sowohl Co(II)- als auch Ni(II)-Hexachloroantimonat liegen in fester Form mit 6 AN-Molekülen solvatisiert vor.

Als Bromidionendonator wurde *Tetraäthylammoniumbromid* (Handelsprodukt) nach Umkristallisieren aus wasserfr. Aceton verwendet.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels eines Gerätes der Fa. Beckman vom Typ DUG 4700 durchgeführt. Die Konzentration von Co(II)ionen in AN, TMP und PDC war 1,6 Mol/l, die von Ni(II)ionen in AN und PDC  $3,3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l und in TMP  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

*Die Ag/AgBr-Elektrode:* Auf einen versilberten Platindraht wurde eine Paste von Silberoxid und Silberbromid (7:1) aufgebracht und bei dunkler Rotglut erhitzt, bis alles Silberoxid zersetzt war. Der entwickelte Sauerstoff bewirkt die Entstehung einer porösen, also großflächigen Elektrode, die sich trotzdem als besonders robust erweist. Die Elektroden<sup>6, 7</sup>, die sich in Wasser durch hohe Einstellungsgeschwindigkeiten, hohe Konstanz und geringe Lichtempfindlichkeit auszeichnen, sprachen auch in den genannten Lösungsmitteln reversibel auf die Bromidionenaktivität an. Als Meßapparatur diente ein Schliffgefäß, in das Meß- und Bezugs Elektroden sowie Meßbürette eintauchten. Während der Titration wurde mittels eines Magnetrührers gerührt. Die Bezugs elektrode, ebenfalls eine Ag/AgBr-Elektrode, tauchte in eine  $n/10$ -Lösung von Tetraäthylammoniumbromid. Die Verbindung zur Meßlösung erfolgte durch einen Diaphragmaersatz, der aus einem durchbohrten Schliffkern mit aufgesetzter Schliffhülse besteht<sup>8</sup>. Als Meßinstrument diente ein Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von  $10^8$  Ohm.

Als Leitfähigkeitsmeßapparatur diente ein Schliffgefäß mit Doppelmantel, als Meßbrücke ein Philips-Gerät der Type PR 9501.

Sämtliche Handgriffe, wie Herstellen der Meßlösungen, Einfüllen in die Meßzellen etc. wurden in einer Trockenkammer unter größtmöglichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

## Ergebnisse

### a) Spektrophotometrische Untersuchungen

*Kobalt(II)bromosystem in AN* (Abb. 1): Kobalt(II)hexachloroantimonat weist ein Absorptionsmaximum bei 480 nm auf. Bei Bromidzugabe zeigen sich bei dem Molverhältnis  $x = 2 \left( x = \frac{\text{Br}^-}{\text{Co}^{2+}} \right)$  Maxima bei 628 und 685 nm; bei  $x = 3$  verschieben sie sich nach 620 bzw. 698 nm. Es tritt ein isosbestischer Punkt bei 605 nm auf. Bei weiterer Bromidzugabe zeigt sich ein Spektrum mit 4 Maxima bei 640, 665, 698 und 723 nm. Außerdem treten drei isosbestische Punkte bei 660, 670 und 692 nm auf. Bei  $x = 85$  hat das Spektrum seine Endform erreicht.

*Kobalt(II)bromosystem in PDC* (Abb. 2): Bei geringer Zugabe von Bromidionen zu Co(II)perchlorat (Maxima bei 540 nm) treten breite Schultern bei 610 und 640 nm und ein breites Maximum bei 635 nm auf.

<sup>6</sup> A. Keston, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1671 (1935).

<sup>7</sup> H. Hiltner, Z. analyt. Chem. **95**, 37 (1933).

<sup>8</sup> F. Mairinger, Dissertation Universität Wien (1961).

Die Schulter bei 635 nm verschwindet schließlich nach einem  $x$ -Wert von 2. Es bildet sich ein Spektrum mit Maxima bei 640, 670, 700 und 725 nm aus. Dieses Spektrum ist sowohl in der Lage als auch in der Intensität der Banden dem in *AN* ähnlich. Im Gegensatz zu jenem wird hier das Endspektrum bei  $x = 4,3$  erreicht.

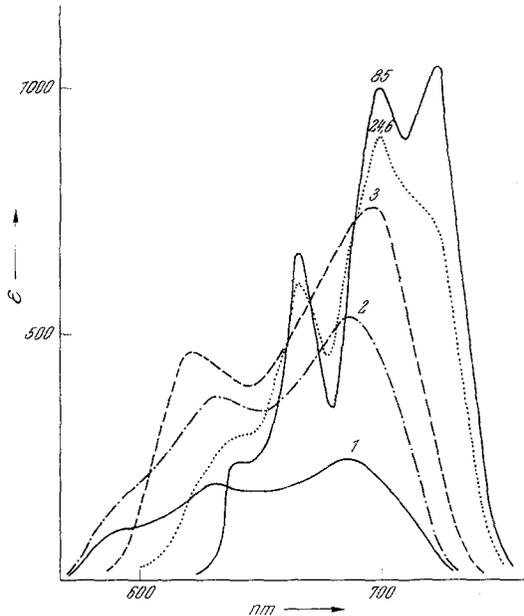


Abb. 1. Kobalt(II)bromosystem in *AN*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$  an

*Kobalt(II)bromosystem* in *TMP* (Abb. 3 und 4):  $\text{Co(II)}$ perchlorat zeigt in *TMP* bei 545 nm ein Maximum. Bei Bromidzugabe tritt allgemein eine Extinktionssteigerung ein, wobei bei 650 nm ein Maximum auftritt. Bis zu  $x = 2$  tritt ein weiteres Maximum bei 620 nm auf, das sich unter Extinktionssteigerung bis  $x = 3$  nach 630 nm verschiebt. Wird noch ein Mol Bromid zugegeben ( $x = 4$ ), so sinkt die Extinktion; es tritt ein Maximum bei 635 nm auf. Bei noch höheren Bromidkonzentrationen steigt die Extinktion wieder an. Oberhalb  $x = 26$  sind keine Veränderungen im Spektrum erkennbar (Maximum bei 630 nm, Schultern bei 600, 580 und 550 nm). Die Spektren zeigen keine Ähnlichkeit mit denen in *AN*. Die typisch tetraedrischen Banden bei 698 und 723 nm treten überhaupt nicht auf. Löst man  $\text{CoBr}_2$  in *TMP*, so erhält man zunächst ein Spektrum (Abb. 4, Kurve 2), das mit dem in *AN* vergleichbar ist. Läßt man diese Lösung etwa eine Woche stehen, so ergibt sich ein Spektrum (Abb. 4, Kurve 4), das mit dem aus  $\text{Co}^{2+} : \text{Br} = 1 : 2$  erhaltenen identisch ist.

Fügt man zur  $\text{CoBr}_2$ -Lösung (Abb. 4, Kurve 2) Bromidionen im Überschuß zu, so resultiert ein Spektrum (Abb. 4, Kurve 3) mit Maxima bei 700 und 640 nm. Innerhalb von etwa 4 Stunden wandelt es sich in ein völlig anderes um (Abb. 4, Kurve 1). Dieses ist wieder mit dem Spektrum identisch, das aus Co(II)perchlorat und Bromidionen im Überschuß erhalten wird.

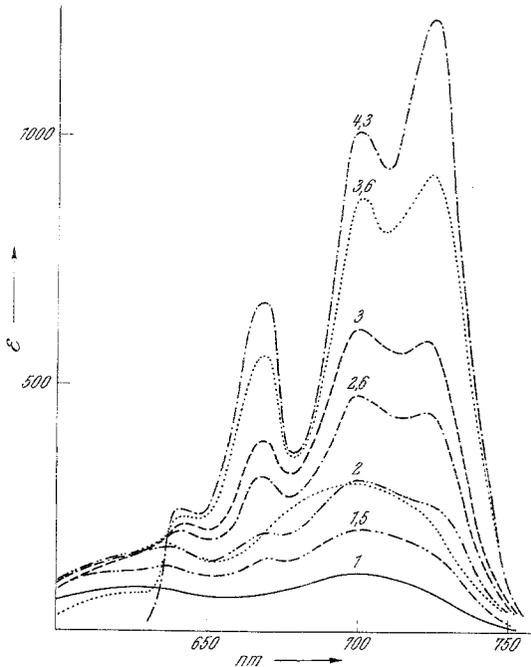


Abb. 2. Kobalt(II)bromosystem in PDC. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$  an

*Nickel(II)bromosystem in AN (Abb. 5):* Ausgehend vom Ni(II)hexachloroantimonat (Maximum bei 580 nm) tritt bei Bromidzugabe bei  $x = 1$  ein breites Absorptionsmaximum bei etwa 640 nm auf (Abb. 5), das sich bis  $x = 2$  nach 650 nm verschiebt. Weitere Bromidzugabe bewirkt nur eine Extinktionssteigerung. Bei  $x$ -Werten über 6 tritt ein neuartiges Spektrum mit Maxima bei 709 und 758 nm auf.

*Nickel(II)bromosystem in PDC (Abb. 6):* Ni(II)perchlorat weist bei 415 nm ein Maximum auf. Durch Zugabe von Bromidionen treten zunächst drei breite Maxima bei 665, 710 und 758 nm auf. Bis  $x = 3$  verschwindet das Maximum bei 665 nm; die Extinktionen der beiden anderen steigen bis  $x = 4,3$  an.

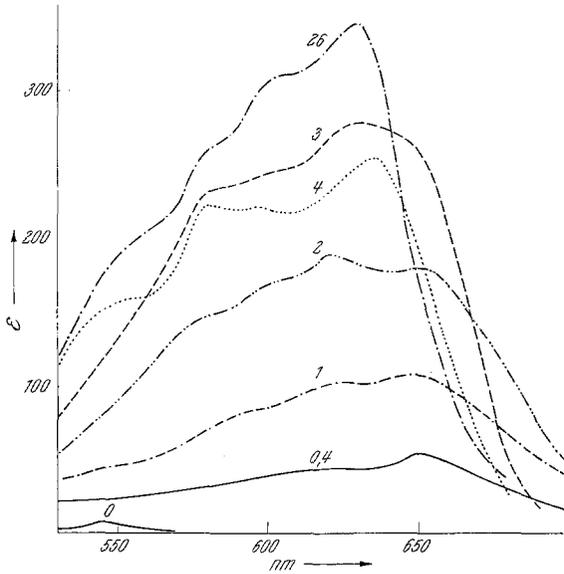


Abb. 3. Kobalt(II)bromosystem in *TMP*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$  an

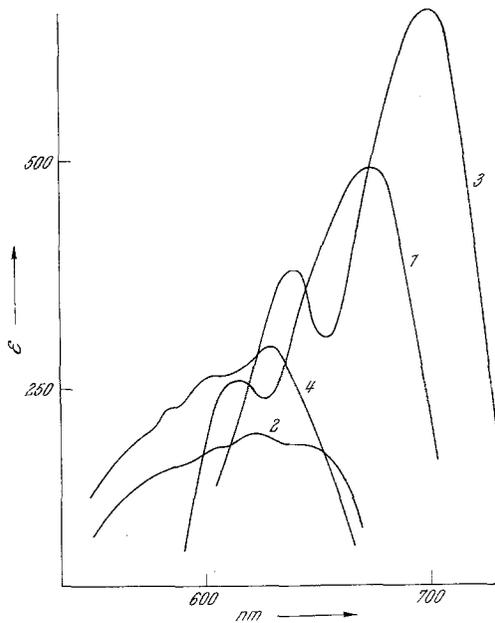


Abb. 4. Kobalt(II)bromokomplexe in *TMP*. (1)  $\text{CoBr}_2$ ; (2)  $\text{CoBr}_2$  nach zwei Wochen; (3)  $[\text{CoBr}_3]^-$ ; (4)  $\text{CoBr}_2 + \text{Br}^-$  (nach 4 Stdn.)

*Nickel(II)bromosystem in TMP (Abb. 7 und 8):* Ni(II)perchlorat zeigt bei 433 nm ein Absorptionsmaximum. Bei Zugabe von Bromidionen verschiebt sich dieses bis  $x = 2$  nach 450 nm. Weiter zugefügte Bromidionen bewirken eine Extinktionsverminderung unter gleichzeitiger Verschiebung der Lage des Maximums nach 430 nm ( $x = 4$ ). Löst man NiBr<sub>2</sub> in *TMP*, so erhält man zunächst ein Spektrum mit Maxima bei 650 und 720 nm

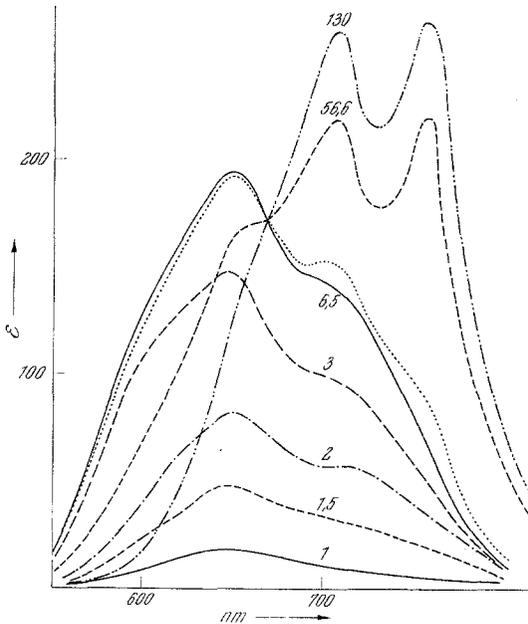


Abb. 5. Nickel(II)bromosystem in *AN*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Ni}^{2+}$  an

(Abb. 8, Kurve 1). Mißt man dieses Spektrum nach 2 Tagen wieder aus (Abb. 8, Kurve 2), so ist dieses Spektrum dem gleich, das man aus  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Br}^-$  bei  $x = 2$  erhält. Gibt man zu NiBr<sub>2</sub> (Abb. 8, Kurve 1)  $\text{Br}^-$  zu, so erfolgt eine rasche Umwandlung in ein Spektrum mit einem Maximum bei 430 nm (Abb. 8, Kurve 3). Dieses ist wieder dem gleich, das aus  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Br}^-$  bei  $x = 4$  (Abb. 7) erhalten wird.

#### b) Potentiometrische Untersuchungen

Das Kobalt(II)bromosystem weist in *AN* Wendepunkte bei  $x$ -Werten von 1 und 2 auf. In *PDC* treten keine differenzierten Titrationskurven auf. In *TMP* findet man zwei Wendepunkte bei  $x = 2$  und  $x = 3$ . In keinem der untersuchten Lösungsmittel zeigen sich im Ni(II)bromosystem ausgeprägte Stufen.

*e) Konduktometrische Untersuchungen*

In *AN* treten im Kobalt(II)bromosystem deutliche Knickpunkte bei  $x = 1, 2$  und  $3$  auf. In *PDC* werden keine Knickpunkte erhalten. In *TMP* finden wir Knickpunkte bei  $x = 1$  und  $2$ .

In *AN* tritt im Nickel(II)bromosystem nur bei  $x = 1$  ein deutlicher Knickpunkt auf. In *PDC* ist ähnlich wie beim Kobalt(II)bromosystem keine Unstetigkeit festzustellen.

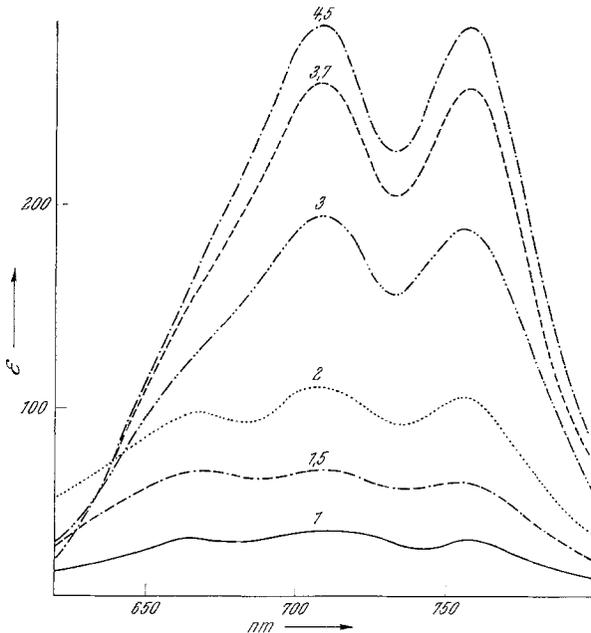
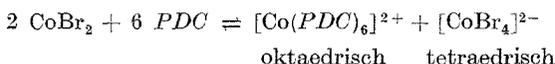


Abb. 6. Nickel(II)bromosystem in *PDC*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Ni}^{2+}$  an

### Diskussion

In den Co(II)bromosystemen treten Übergänge von oktaedrischer zu tetraedrischer Anordnung auf. Während das  $[\text{CoBr}]^+$ -Ion oktaedrisch aufgebaut ist, sind  $[\text{CoBr}_2]$ ,  $[\text{CoBr}_3]^-$  und  $[\text{CoBr}_4]^{--}$  tetraedrisch. Während in *AN* alle Koordinationsstufen nachweisbar sind und zum Teil im Gleichgewicht in Lösung vorliegen, wird in *PDC* nur  $[\text{CoBr}_4]^{--}$  nachgewiesen. Offenbar wird das relativ sperrige *PDC*-Molekül nur schrittweise aus der Koordinationssphäre des  $\text{Co}^{++}$ -Ions verdrängt. Die höchsten Stabilitätskonstanten haben die symmetrischen Formen  $[\text{Co}(\text{PDC})_6]^{2+}$  (oktaedrisch) und  $[\text{CoBr}_4]^{--}$  (tetraedrisch).

Demnach liegt in *PDC* im Gleichgewicht Kobalt(II)bromid autokomplex vor:



ähnlich wie dies für  $\text{CoCl}_2$  in *DMSO* bekannt ist<sup>9</sup>, welches über eine höhere Donorzahl verfügt als *PDC*, ebenso wie  $\text{Cl}^-$  stärker koordinierend ist als  $\text{Br}^-$ . Ohne Zweifel wird die Autokomplexbildung nicht nur durch eine hohe Donorzahl, sondern auch durch sterische Einflüsse des Solvens und eine hohe *DEK* gefördert. Gerade die beiden zuletzt genannten Faktoren sind in *PDC* gegeben. Hingegen machen die „günstigen“ sterischen Eigenschaften des stäbchenförmigen *AN* die Ausbildung aller Bromokomplexe möglich, die Endform allerdings erst bei hohem Bromidionenüberschuß. Hingegen werden die entsprechenden Chlorokomplexe bei stöchiometrischen Mengen in *AN* gebildet, da das Chloridion ein stärkerer Ligand ist als das Bromidion. Messungen der Ligandenstärken von Anionen sind gegenwärtig an unserem Institut im Gange.

Die Verhältnisse in *TMP* sind unerwartet. Ein tetraedrisches Koordination andeutendes Spektrum wird erhalten, wenn Kobalt(II)bromid in *TMP* gelöst wird; bei sofortigem Zusatz von Bromidionen entsteht tetraedrisches  $[\text{CoBr}_3]^-$ . Dieses lagert sich innerhalb weniger Stunden um, wobei ein für oktaedrische oder verzerrt oktaedrische Struktur charakteristisches Spektrum entsteht. Auch die ursprüngliche Lösung von  $\text{CoBr}_2$  in *TMP* verliert innerhalb einer Woche ihre tetraedrische Charakteristik. Demnach treten in *TMP* als stabilste Endformen ausschließlich oktaedrisch oder verzerrt oktaedrisch aufgebaute Kobalt(II)einheiten auf. Es kann demnach in der umgelagerten  $\text{CoBr}_2$ -Lösung Autokomplexbildung

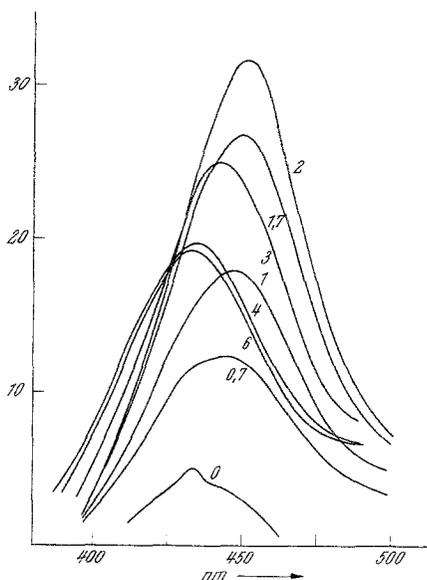


Abb 7. Nickel(II)bromsystem in *TMP*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse  $\text{Br}^- : \text{Ni}^{2+}$  an

<sup>9</sup> V. Gutmann und L. Hübner, *Mh. Chem.* **92**, 1261 (1961).

angenommen werden, wobei beide Formen oktaedrische Anordnung zeigen.

Ähnliche Verhältnisse liegen in den Nickelbromosystemen in den untersuchten Lösungsmitteln vor. Die in *AN* erkennbare Form  $[\text{NiBr}]^+$

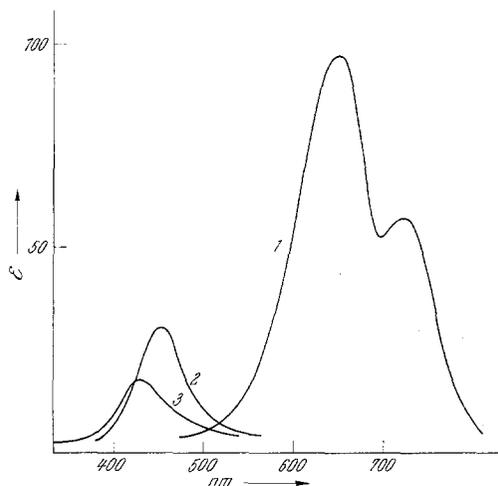


Abb. 8. Nickel(II)bromosystem in *TMP*. (1)  $\text{NiBr}_2$ ; (2)  $\text{NiBr}_2$  (nach 2 Tagen); (3)  $\text{NiBr}_2 + \text{Br}^-$  (nach 4 Stdn.)

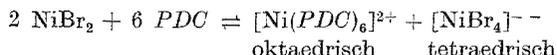
Tabelle 1. Bromokomplexe von  $\text{Co(II)}$  und  $\text{Ni(II)}$  in verschiedenen Lösungsmitteln

	<i>AN</i>	<i>PDC</i>	<i>TMP</i>
$[\text{CoBr}]^+$	x		x
$[\text{CoBr}_2]$	x		x
$[\text{CoBr}_3]^-$	x		x
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	x	x	x
$[\text{NiBr}]^+$	x		
$[\text{NiBr}_2]$	x		x
$[\text{NiBr}_3]^-$	x		
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$	x	x	x

enthält hexakoordiniertes  $\text{Ni(II)}$ , während die bei hohem Bromidionenüberschuß erreichbare Endform als tetraedrisch koordiniertes Tetra-bromonickelat(II) identifiziert ist. Der isosbestische Punkt bei 670 nm zeigt das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen  $[\text{NiBr}_3]^-$  und  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ , auch  $[\text{NiBr}_2]$  dürfte vorhanden sein.

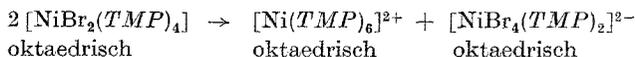
In *PDC* wird aus dem oktaedrisch solvatisierten  $\text{Ni}^{++}$  bei Gegenwart von Bromidionen nur tetraedrisches  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  gebildet, wobei schon stöchiometrische Molverhältnisse zu seiner Bildung ausreichen (hohe

Bildungskonstante).  $\text{NiBr}_2$  dürfte nur in geringer Menge selbst beim Molverhältnis  $\text{Ni}^{++} : \text{Br}^- = 1 : 2$  vorliegen, so daß Autokomplexbildung eintritt:



Hier gelten analog die beim Vergleich des Co(II) in *AN* und *PDC* gemachten Überlegungen.

In *TMP* herrscht hingegen eine deutliche Tendenz zur Bildung hexakoordinierter Bromokomplexe vor; auch im Ni(II)azidosystem wurde die Bildung von  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_6]^{4-}$  nur in *TMP* beobachtet<sup>2</sup>. Ähnlich wie im Kobaltbromosystem in *TMP* verändert sich das beim Lösen von  $\text{NiBr}_2$  in *TMP* entstehende tetraedrische Anordnung anzeigende Spektrum bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 Tagen in ein solches, wie es für (verzerrt) oktaedrische Anordnung charakteristisch ist. Da das Maximum der Extinktionen beim  $\text{NiBr}_2$  erreicht, für eine tetraedrische Form aber zu niedrig ist, erfolgt in *TMP* zumindestens teilweise Autokomplexbildung:



Für die Überlassung von *AN* danken wir Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Co., Ohio/USA, von *TMP* Herrn Dr. *T. M. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit/USA, und von *PDC* den Chemischen Werken Hüls/BRD.