

Bestimmung der Salpetrigsäure—Alkohol—Alkylnitrit-Gleichgewichte mit Hilfe der „Thermodynamik der Zwischenreaktionen“ und Kinetik der O-Nitrosierung der Alkohole durch Nitritacidiumion*

Von

Hermann Schmid und Peter Riedl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 20. März 1967)

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion der salpetrigen Säure mit Methanol, Äthanol, Propanolen und Butanolen in wäßriger Lösung bei 25° C wurden nach der kinetischen Methode der Gleichgewichtsbestimmung von *Hermann Schmid*¹ mit Hilfe von Geschwindigkeitsmessungen der Phenolnitrosierung durch salpetrige Säure in alkoholhaltiger wäßriger Lösung ermittelt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der O-Nitrosierung der Alkohole durch Nitritacidiumion wurden aus den ermittelten Gleichgewichtskonstanten und den bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Wasserstoffionkatalysen der Alkylnitrithydrolysen berechnet und der Reaktionsmechanismus der Alkoholnitrosierung diskutiert.

The equilibrium constants of the reaction of nitrous acid with methanol, ethanol, propanols and butanols in aqueous solution at 25° C were found—according to the kinetic method of the equilibrium determination by *Hermann Schmid*¹—by measurements of the phenol nitrosation by nitrous acid in alcoholic aqueous solution. The rate coefficients of the O-nitrosation of the alcohols by nitrosoacidiumion were calculated from the determined equilibrium constants and the known rate coefficients of the hydrogen ion catalyses of the alkyl nitrite hydrolyses and the mechanism of the alcohol nitrosation is discussed.

* Herrn o. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. *Friedrich Wessely* zum 70. Geburtstage herzlichst gewidmet.

¹ *Hermann Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).

² *Hermann Schmid*, G. Muhr und P. Riedl, Mh. Chem. **97**, 781 (1966).

Unsere Bestimmung der Salpetrigsäure—Alkohol—Alkylnitrit-Gleichgewichte basiert auf der von uns untersuchten Kinetik der Nitrosierung von Phenol durch salpetrige Säure in wäßriger Lösung². Wir fanden folgende Geschwindigkeitsgleichung für konstante Ionenstärke:

$$\frac{d(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHNO})}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{HNO}_2]. \quad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei im Wasserstoffionenbereich 10^{-5} bis 10^{-1} Mol/Liter unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

Geringe Zusätze von niederen aliphatischen Alkoholen zur Reaktionslösung setzen die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab. In den reinen halogenwasserstoffsäuren Alkoholen tritt praktisch keine Nitrosierung des Phenols ein, was spektroskopisch festgestellt wurde. Das bei der Nitrosierung entstehende p-Nitrosophenol hat z. B. in saurer methanolischer Lösung ein starkes Absorptionsmaximum bei 340 nm. Durch zeitliche Verfolgung der Extinktion der Reaktionslösung bei dieser Wellenlänge könnte eine allenfalls eintretende Nitrosierung leicht festgestellt werden.

Einige Versuche in einem Gemisch von 25 Vol% Methanol und 75 Vol% Wasser zeigten, daß für die Nitrosierung von Phenol in schwach sauren Methanol—Wasser-Gemischen (und analog auch für die Gemische der anderen untersuchten Alkohole mit Wasser) die stöchiometrische Geschwindigkeitsgleichung

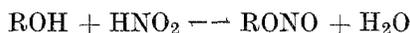
$$\frac{d(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHNO})}{dt} = \bar{k} (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot (\text{HNO}_2) \quad (2)$$

gilt. Die runden Klammern in Gl. (2) bedeuten analytische Konzentrationen, im Gegensatz zu den wahren Konzentrationen in Gl. (1). Der Geschwindigkeitskoeffizient \bar{k} hängt dabei von der Alkoholkonzentration der Lösung ab.

Die Nitrosierung wurde zu bestimmten Zeiten mit Lauge gestoppt und die Konzentration des bei der Reaktion entstandenen p-Nitrosophenols photometrisch bestimmt. Durch graphische Extrapolation auf die Zeit 0 wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Phenolnitrosierung v_0 ermittelt und aus dieser und den Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung (1) bzw. (2) der Geschwindigkeitskoeffizient k bzw. \bar{k} .

In schwach saurer wäßriger Lösung ist allein die undissoziierte salpetrige Säure als Nitrosierungsmittel wirksam². Der Befund, daß in wasserfreien Alkoholen keine Nitrosierung des Phenols eintritt und Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Lösung von salpetriger Säure und Phenol die Nitrosierungsgeschwindigkeit herabsetzt, ist darauf zurückzuführen,

daß die Konzentration der als Nitrosierungsmittel wirksamen salpetrigen Säure durch das sich sofort einstellende Alkylnitritgleichgewicht



bedingt ist. Es ergab sich damit die Möglichkeit, aus kinetischen Messungen der Nitrosierungsgeschwindigkeit von Phenol in Alkohol—Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichtes der Alkylnitritbildung zu ermitteln. Diese Methode wurde von *Hermann Schmid* anlässlich seiner Untersuchungen der Thermodynamik der Zwischenreaktionen entwickelt¹. Durch Kombination der Geschwindigkeitsgleichung (1) für die Nitrosierung von Phenol in wäßriger Lösung und der stöchiometrischen Beziehung

$$[\text{HNO}_2] + [\text{RONO}] = (\text{HNO}_2) \quad (3)$$

mit dem Alkylnitritgleichgewicht

$$K = \frac{[\text{RONO}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{HNO}_2] \cdot a_{\text{ROH}}} \quad (4)^3$$

ergibt sich

$$K = \frac{k(\text{HNO}_2) \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] - v_0}{v_0} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ROH}}} \quad (5)$$

beziehungsweise $K = \frac{k - \bar{k}}{\bar{k}} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ROH}}}$

Der Molenbruch des Lösungsmittels Wasser weicht bei den meisten der vorliegenden Alkoholkonzentrationen von Eins so wenig ab, daß die Aktivität des Wassers durchwegs mit Eins angenommen werden konnte. Die Aktivität, bzw. der stöchiometrische Aktivitätskoeffizient γ der Alkohole in der wäßrigen Lösung wurde aus Gefrierpunktmessungen von verdünnten wässrigen Lösungen der Alkohole, die von *Webb* und *Lindsley*⁴ durchgeführt wurden, mittels der Gleichung

$$\ln \gamma = - \int_0^m \frac{j}{m} \, d m - j \quad (6)^5$$

³ Die Aktivitäten der Nichtelektrolyte salpetrige Säure und Alkylnitrit können ohne allzugroßen Fehler durch ihre Konzentrationen ersetzt werden, da ihre Aktivitätskoeffizienten als annähernd gleich angesehen werden können.

⁴ *T. J. Webb* und *C. H. Lindsley*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 874 (1934).

⁵ *G. N. Lewis*, *M. Randall*, *K. S. Pitzer*, and *L. Brewer*, *Thermodynamics* S. 413. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.

berechnet. Die Funktion j wird definiert als $j = 1 - \frac{\Delta T_f}{K_f \cdot m}$

ΔT_f = Gefrierpunktserniedrigung

K_f = Molale Konstante der Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels

m = Molalität des Gelösten.

Tabelle 1.

25 Vol% CH₃OH und 75 Vol% H₂O; Temperatur 25° C.

v_0 = Anfangsgeschwindigkeit der Phenolnitrosierung [mol · l⁻¹ · min⁻¹]

$$\bar{k} = \frac{v_0}{(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_0 \cdot (\text{HNO}_2)_0} \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{]}$$

(HCl) ₀ · 10 ²	(C ₆ H ₅ OH) ₀ · 10 ²	(NaNO ₂) ₀ · 10 ²	(NaClO ₂) ₀ · 10 ²	$v_0 \cdot 10^6$	$\bar{k} \cdot 10^2$
Mol/l					
10,00	1,00	1,00	—	2,54	2,54
10,00	2,00	1,00	—	4,94	2,47
10,00	1,00	2,00	—	4,94	2,47
10,00	4,00	1,00	—	10,3	2,57
10,00	1,00	4,00	—	10,4	2,60
Mittel =					2,53
10,00	1,00	1,00	30,00	2,84	2,84
20,00	1,00	1,00	20,00	2,78	2,78
40,00	1,00	1,00	—	2,81	2,81
Mittel =					2,81

Die Aktivitätskoeffizienten γ wurden durch graphische Integration der Gl. (6) bestimmt und in die Molenbruchaktivitätskoeffizienten umgerechnet⁶. Da die so ermittelten Aktivitätskoeffizienten nur für den Gefrierpunkt der wässrigen Lösung gelten, mußten sie für die Versuchstemperatur 25° C berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten f_2 ist durch die Gleichung

$$\frac{d \ln f_2}{dT} = - \frac{\bar{L}_2}{RT^2} \quad (7)^6$$

gegeben.

Der relative partielle molare Wärmeinhalt des Gelösten \bar{L}_2 wurde aus Literaturwerten⁷ der experimentell einfach bestimmbar integralen Verdünnungswärme der Alkohole bei 25° C mit Hilfe der Beziehung

$$\bar{L}_2 = \bar{Q}_2 - \bar{Q}_2^\circ = -Q_1 + \frac{dQ_1}{d \ln N} \quad (8)$$

berechnet.

⁶ Lewis et al.⁵, u. zw. S. 392.

⁷ E. Lange und H. G. Markgraf, Z. Elektrochem. **54**, 73 (1950); E. Lange und K. Möhring, Z. Elektrochem. **57**, 660 (1953); W. Dimmling und E. Lange, Z. Elektrochem. **55**, 322 (1951).

\bar{L}_2 = Relativer partieller molarer Wärmehalt des Gelösten

\bar{Q}_2 = Differentielle Lösungswärme

\bar{Q}_2^0 = Differentielle Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung

Q_1 = Integrale Verdünnungswärme

N = Verdünnung (Mole Lösungsmittel pro Mol Gelöstes).

Der Differentialquotient $\frac{d Q_1}{d \ln N}$ wurde graphisch als Anstieg der $Q_1 - \ln N$ -Kurve bei der jeweiligen Konzentration des gelösten Alkohols bestimmt. Durch Integration von Gl. (7) konnten die Aktivitätskoeffizienten bei 25° C berechnet werden, wobei der relative partielle molare Wärmehalt des gelösten Alkohols in dem kleinen Temperaturintervall zwischen Gefrierpunkt der Lösung und 25° C als konstant angesehen wurde. Die Umrechnung der Aktivitätskoeffizienten f_2 in die benötigten Konzentrationsaktivitätskoeffizienten f_c erfolgte mit Hilfe der leicht

Tabelle 2

Alkohol	c	f_c	\bar{k}_i	K	m_K
Methanol	0,030	0,999	0,687	3,92	0,10
	0,050	0,997	0,655		
	0,100	0,994	0,555		
	0,200	0,988	0,447		
	0,400	0,982	0,310		
Äthanol	0,100	0,987	0,668	1,81	0,12
	0,200	0,981	0,595		
	0,400	0,970	0,470		
	0,600	0,960	0,405		
	0,800	0,953	0,295		
n-Propanol	0,050	0,990	0,745	1,61	0,070
	0,100	0,979	0,658		
	0,200	0,962	0,585		
	0,300	0,947	0,543		
	0,400	0,933	0,493		
Isopropylalkohol	0,600	0,905	0,418	0,56	0,010
	0,100	0,986	0,745		
	0,200	0,974	0,708		
	0,400	0,957	0,643		
	0,600	0,947	0,595		
	0,800	0,922	0,548		
	1,00	0,903	0,513		

ableitbaren Beziehung⁸. Nach Gl. (5) wurden die Gleichgewichtskonstanten der Alkylnitritbildung bei 25° C bestimmt.

Tabelle 3

Alkohol	c	f_c	\bar{k}_i	K	m_K
n-Butanol	0,100	0,976	0,665	1,91	0,031
	0,200	0,955	0,570		
	0,300	0,934	0,505		
	0,400	0,918	0,458		
iso-Butanol	0,100	0,978	0,665	1,88	0,031
	0,200	0,958	0,570		
	0,300	0,940	0,505		
	0,400	0,922	0,463		
sek. Butanol	0,100	0,982	0,733	0,67	0,029
	0,200	0,960	0,700		
	0,300	0,956	0,658		
	0,400	0,947	0,613		
tert. Butylalkohol	0,500	0,985	0,767	0,033 (ungefähr)	

In den Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die für alle Versuche gemeinsamen Daten sind: Temperatur 25° C, analytische Anfangskonzentrationen⁹:

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}, \quad (\text{HNO}_2)_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1},$$

$$(\text{HClO}_4)_0 = 0,100 \text{ Mol l}^{-1}$$

Anfangsgeschwindigkeit für Alkoholkonzentration $c = 0$: $v_0 = 3,12 \cdot 10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$$\text{daher } k = \frac{3,12 \cdot 10^{-6}}{4,00 \cdot 10^{-6}} = 0,78.$$

Die einzelnen Werte für die Gleichgewichtskonstante $K_i = \frac{k - \bar{k}_i}{\bar{k}_i} \cdot \frac{1}{c f_c}$

sind um so genauer, je mehr sich \bar{k} von k unterscheidet, daher ist K_i bei der Mittelwertbildung mit dem Gewichte $(k - \bar{k}_i)$ zu multiplizieren.

⁸ S. Glasstone, Textbook Physic. Chem., 2. Edit. D. van Nostrand Comp., New York S. 961.

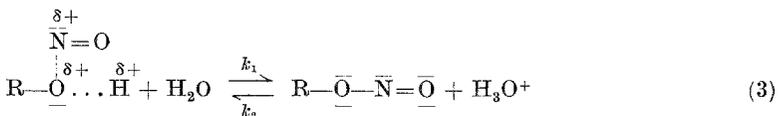
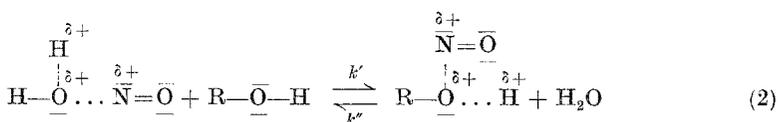
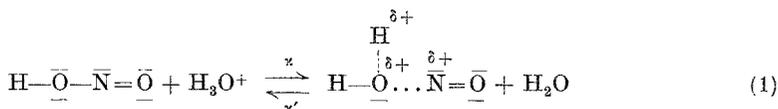
⁹ Die verwendeten Substanzen sind pro analysi Merck.

Der Mittelwert K ist demnach $K = \frac{[K_i (k - \bar{k}_i)]}{[k - \bar{k}_i]}$ und der

mittlere quadratische Fehler des Mittelwertes K ist

$$m_K = \sqrt{\frac{[(k - \bar{k}_i) (K_i - K)^2]}{[k - \bar{k}_i] (n - 1)}}^{10}$$

Aus den kinetischen Untersuchungen von *Allen*¹¹ über die Wasserstoffionkatalyse der Hydrolyse von n-Propyl-, tert. Butyl- und Diphenylmethylnitrit in Dioxan-Wassermischungen bei 0° C läßt sich in Analogie zum Reaktionsschema der Wasserstoffionkatalyse der Hydrolyse von Carbonsäureestern von *Datta*, *Day* und *Ingold*¹² und auf Grund der Ergebnisse von *Hermann Schmid* und *Krenmayr*¹³ auf folgenden Reaktionsmechanismus schließen.



Salpetrige Säure gibt mit dem Proton Nitritacidiumion (1), die O-Nitrosierung der Alkohole erfolgt durch Nitritacidiumion zum protonierten Alkylnitrit¹⁴ (2), das das Proton an Wasser abgibt (3).

¹⁰ Die eckigen Klammern in den Formeln für K und m_K sind das Zeichen für die Summe. n ist die Zahl der Versuche. Siehe *H. Hänsel* „Grundzüge der Fehlerrechnung“, S. 45 (1966), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

¹¹ *A. D. Allen*, *Nature* **172**, 301 (1953), *J. chem. Soc.* **1954**, 1968.

¹² *S. C. Datta*, *J. N. E. Day* und *Ch. K. Ingold*, *J. chem. Soc.* [London] **1939**, 838; siehe *Hermann Schmid*, *Handbuch der Katalyse*, herausgegeben von *G. M. Schwab* VII., S. 52, Springer Verlag Wien 1943.

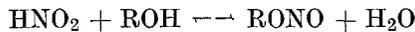
¹³ *Hermann Schmid* und *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **98**, 423 (1967).

¹⁴ Wie *Hermann Schmid* und *G. Morawetz* zeigten, ist das protonierte Methylnitrit Nitrosierungsmittel der Mononitroaniline bei deren Diazotierung in Methanol; *Hermann Schmid* und *G. Morawetz*, *Ber. Bunsen-Ges.* **67**, 797 (1963).

Skrabal, Zahorka und *Weimann*¹⁵ studierten die Wasserstoffionkatalyse der Hydrolyse von Salpetrigsäureestern der einfachsten primären, sekundären und tertiären Alkohole in Essigsäure—Acetat-Pufferlösungen. Ihre Messungen erfolgten nur für das weniger flüchtige Nitrit des tertiären Butylalkohols bei 15° und 25° C, für die übrigen bei 15° C. Da die Katalyskoeffizienten der Nitrihydrolysen voneinander nicht sehr verschieden sind, wurden sie mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante für das tertiäre Butylnitrit auf 25° C umgerechnet. Ihre Werte je Sekunde sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

Ester	$10^{-2} k_s$ (je Sek.), 25° C
CH ₃ ONO	6,81
C ₂ H ₅ ONO	11,1
(CH ₃) ₂ CHONO	13,6
(CH ₃) ₃ CONO	23,3

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist das Produkt der Teilgleichgewichte der Reaktionen 1), 2), 3), die ihrerseits wieder die Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

$$K = \frac{\kappa}{\kappa'} \cdot \frac{k'}{k''} \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

$$= \frac{\kappa}{\kappa'} \cdot \frac{q k'}{k_2}$$

wobei $q = \frac{k_1}{k''}$.

Dieser Quotient ist größer als 1, da die Protonierung des Wassers



durch $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{O}}\dots\overset{\delta+}{\text{H}}$ leichter erfolgt als die Nitrosierung des Wassers durch dieses $\bar{\text{O}}$ Ion. Die kinetischen Messungen von *Skrabal* und seinen Mitarbeitern ergeben unter Anwendung des Stationaritätsprinzips

$$k_2 [\text{RONO}][\text{H}_3\text{O}^+] = (k_1 + k'') [\text{ROHNO}^+]$$

¹⁵ *A. Skrabal, A. Zahorka* und *K. Weimann*, Z. physik. Chem. **183**, 345 (1939).

$$\frac{d(\text{ROH})}{dt} = k'' \frac{k_2}{k_1 + k''} [\text{RONO}] [\text{H}_3\text{O}^+] \\ = k_s [\text{RONO}] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{daher } k_s = \frac{k_2}{1 + q}$$

$$\text{und } K = \frac{\kappa}{\kappa'} \cdot \frac{q}{1 + q} \cdot \frac{k'}{k_s} = \frac{\kappa}{\kappa'} \frac{p k'}{k_s}$$

$$\text{für } p = \frac{q}{1 + q}$$

Da q größer als 1 ist, ist p von Eins nicht sehr verschieden.

Nach *Hermann Schmid* und *Woppmann*¹⁶ ist für 25° C je Sekunde

$$\kappa = 2,17 \cdot 10^3$$

$$\kappa' = 7,23 \cdot 10^9.$$

Es kann also aus den vorliegenden Daten pk' berechnet werden. Diese Größen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Alkohol	$p \cdot k'$ (je Sek.) für 25° C
CH ₃ OH	8,9 · 10 ⁹
CH ₃ CH ₂ OH	6,7 · 10 ⁹
(CH ₃) ₂ CHOH	2,5 · 10 ⁹
(CH ₃) ₃ COH	2,6 · 10 ⁸

Für das Absinken der Geschwindigkeitskoeffizienten der O-Nitrosierung der Alkohole durch Nitritacidiumion vom primären Methylalkohol über den sekundären Propylalkohol zum tertiären Butylalkohol ist offenbar die in dieser Reihenfolge zunehmende sterische Hinderung des Übergangs der NO⁺-Gruppe vom Nitritacidiumion zum Alkoholsauerstoff verantwortlich zu machen. Für die Nitrosierung dieser Alkohole durch Nitritacidiumion überwiegt also bei fortschreitender Substituierung des Methylwasserstoffs durch die Methylgruppe die Reaktionsverzögerung durch sterische Hinderung über die Reaktionsbeschleunigung durch die elektronenabstoßende Wirkung der Alkylgruppen, die eine Erhöhung der Elektronendichte an dem zu nitrosierenden Sauerstoff zur Folge hat.

Die Zunahme von $k_s = \frac{k_2}{1 + q}$ der von *Skrabal* studierten Alkylnitrite mit

¹⁶ *Hermann Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 913 (1959); *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **92**, 180 (1961).

fortschreitendem Austausch des Methylwasserstoffs des Methanols durch die Methylgruppe ist offenbar auf die Zunahme von k_2 zurückzuführen, die durch die Vergrößerung der Elektronendichte an dem zu protonierenden Sauerstoff der Alkoxygruppe infolge der zunehmenden elektronenabstoßenden Wirkung der Alkylgruppen verursacht wird. Hier überwiegt der Induktionseffekt über die sterische Hinderung, da das kleine Proton bei der Anlagerung an den Alkoxyisauerstoff durch die benachbarten Alkylgruppen nicht so behindert wird wie das viel größere Nitrosylium.

$q = \frac{k_1}{k''}$ wird sich in der Reihenfolge von Methylnitrit zum tert. Butylnitrit nicht wesentlich ändern, da sowohl k_1 als auch k'' dabei kleiner werden. Die zunehmende elektronenabstoßende Wirkung des Alkyls in Richtung von Methylnitrit zum tertiären Butylnitrit bewirkt, daß sowohl die Abgabe des Protons als auch die des Nitrosyliums an Wasser verlangsamt wird. Da pk' in Richtung von Methanol zum tertiären Butanol wegen der sterischen Hinderung abnimmt, k_s wegen des Induktionseffekts der Alkylgruppen zunimmt, nimmt die Gleichgewichtskonstante K in dieser Reihenfolge ab.

Hermann Schmid und *Wopmann*¹⁶ haben für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Primärreaktion der Diazotierung, die in der Protonierung der salpetrigen Säure zu Nitritacidiumion besteht, für 25° C je Sek. $\kappa = 2,17 \cdot 10^3$ gefunden. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Protonierung des Methylnitrits k_2 muß wegen der elektronenabstoßenden Wirkung der Methylgruppe größer sein als κ .

$$k_2 > \kappa$$

$$k_s(1 + q) > \kappa$$

$$6,81 \cdot 10^2(1 + q) > 2,17 \cdot 10^3$$

$$q > 2$$

$$\text{und } 1 > p > \frac{2}{3}$$

Die Werte pk' entsprechen daher annähernd den Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten k' der O-Nitrosierung der Alkohole durch Nitritacidiumion.

Die Berechnung der experimentellen Ergebnisse erfolgte mit dem elektronischen Rechenautomaten Ime, für dessen Bereitstellung wir dem Österreichischen Forschungsrat bestens danken.