

Forschung, Wissenschaft

Neuere Aspekte der Physikalischen Chemie : Dynamische Phänomene und instabile Moleküle *

Hans Fischer **

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

In the last 2 decades a gradual change of the research and teaching objects of physical chemistry is noticed: The study and description of microscopic chemical systems become favoured over those of macroscopic systems. This trend is due to a rapid development of the appropriate physical techniques, and is further stimulated by the closer interaction between physical chemistry and the other chemical sciences. Research examples are presented to illustrate some of these points. They deal with enols in photochemistry, radical termination rates in liquids and muonium chemistry.

1. Allgemeine Entwicklung und ihre Ursachen

In den letzten Jahrzehnten hat sich in der gesamten Naturwissenschaft und so auch in der Physikalischen Chemie das in Publikationen der verschiedensten Formen festgehaltene Wissen ungeheuer rasch vermehrt. Beim Versuch, den Zuwachs für das Fach Physikalische Chemie auf Teilgebiete aufzugliedern, stellt man unmittelbar eine charakteristische Entwicklungstendenz fest: Die Erforschung und Beschreibung mikroskopischer chemischer Systeme, der Moleküle, ihrer Eigenschaften und Wechselwirkungen sowie der Elementarprozesse der chemischen Reaktion, hat besonders an Bedeutung gewonnen. Dagegen ist der Zuwachs an Wissen in den klassischen Teilbereichen Thermodynamik, Elektrochemie oder phänomenologische Kinetik, welche makroskopische Systeme behandeln, weniger ausgeprägt. Dies belegen unter vielem anderem die Titel der in repräsentativen Fachzeitschriften abgedruckten Forschungsarbeiten. Z. B. sind im Journal of Physical Chemistry 1955 etwa 80% aller Arbeiten makroskopischen Systemen gewidmet, wohingegen 1975 etwa 65% mikroskopische Systeme behandeln [1]. Auch die Entwicklung des Lehrstoffs zeigt den gleichen Trend. In älteren Standardlehrbüchern dominieren Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie und verwandte Gebiete, in neueren treten zu diesen Teilgebieten Kapitel über Atom- und Molekülbau sowie Molekülspektroskopie in etwa gleichem Umfang hinzu [2].

Die Ursachen dieser Entwicklung sind in ihren wesentlichen Zügen evident. Ihrer Stellung im Wissenschaftsgefüge entsprechend hat die Physikalische Chemie chemische Erscheinungen mit physikalischen Methoden möglichst präzise zu erfassen und auf möglichst wenige theoretische Prinzipien zurückzuführen. Zugleich sollen ihre Erkenntnisse als theoretischer Unterbau für alle chemischen Teildisziplinen gelten. Damit ist es a priori notwendig, dass sich die Physikalische Chemie sowohl mit makroskopischen chemischen Systemen befasst und ihre Gesetzmässigkeiten studiert, wie z. B. in der Chemischen Thermodynamik, als auch mit den Eigenschaften und Wechselwirkungen der einfachsten chemischen Systeme, der Moleküle, da die Vielfalt der makroskopischen Erscheinungen aus diesen resultieren muss. Die Bewältigung der letztgenannten Aufgabe ist nun gerade in den letzten Jahrzehnten sehr erleichtert worden. Wesentlich dafür war die stürmische Entwicklung der experimentellen und theoretischen Physik. Sie hat einerseits mit der Schaffung der Quantenmechanik von Vielteilchensystemen die Grundlage für die Deutung molekularer Erscheinungen gelegt. Andererseits hat sie Methoden zur Verfügung gestellt, mit denen sich chemische Strukturen und ihre Änderungen auf molekularer Ebene bestimmen und verfolgen lassen. Die vielfältigen Techniken der Spektroskopie im gesamten Spektralbereich, der Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie oder der Massenspektroskopie sowie der in den letzten Jahren stark hervortretenden Methoden zur raschen Datenerfassung, -speicherung und -verarbeitung mittels digitaler Schaltkreise sollen als Beispiele genannt werden. Sie wurden alle von der Physikalischen Chemie rasch aufgenommen, zum Teil für chemische Anwendungen modifiziert und gelten partiell heute schon als Routinemethoden der chemischen Arbeitswelt.

Die Beschäftigung mit Molekülstrukturen, molekularen Wechselwirkungen oder Elementarprozessen bei chemischen Reaktionen hat für den experimentell oder theoretisch arbeitenden Physikochemiker neben dem erwähnten prinzipiellen auch einen weiteren mehr praktischen Anreiz. Sie ermöglicht es, auch Fragestellungen zu behandeln, die ursprünglich anderen chemischen Disziplinen entstammen, wie z. B. prinzipielle Strukturprobleme aus der organischen oder anorganischen

* Vortrag bei der 75-Jahr-Feier der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 26. 3. 76, Basel

** Prof. Dr. H. Fischer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Chemie, das Auftreten und die Lebensdauern instabiler Zwischenstufen bei organischen, anorganischen oder biochemischen Umsetzungen oder Vorgänge beim Primärakt photochemischer Prozesse. Damit entsteht ein engerer Kontakt zwischen Physikalischer Chemie und ihren Schwesterwissenschaften, der die Ergebnisse der Physikalischen Chemie rascher als früher zum allgemein wichtigen chemischen Erfahrungsschatz werden lässt.

Insgesamt sehen wir also die Tendenzen in der Physikalischen Chemie geprägt durch die rasche Entwicklung der experimentell physikalischen und der quantenchemisch theoretischen Methoden sowie der Erweiterung der Arbeitsgebiete, die aufgrund der heute verfügbaren Techniken ermöglicht wurden und die auch grundlegende Probleme anderer chemischer Disziplinen umfassen.

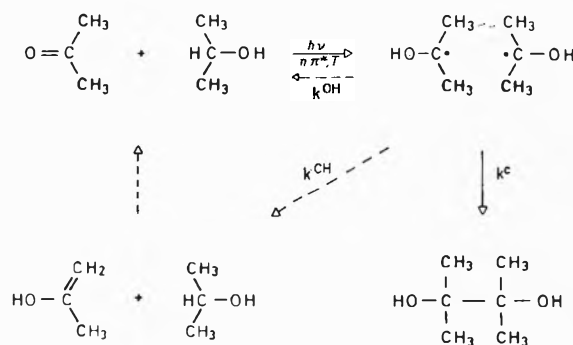
Die folgenden skizzenhaften Darstellungen einiger Forschungsobjekte aus dem Arbeitskreis des Verfassers sollen einige Teilaspekte der heutigen Physikalischen Chemie noch näher illustrieren. Sie behandeln den Nachweis und die Verfolgung zum Teil extrem instabiler Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen mittels spektroskopischer Methoden. Zum Teil werden sie auch verdeutlichen, wie neue Erkenntnisse zu an sich seit langem bestehenden Problemen stets neue Fragestellungen aufwerfen.

2. Einige Forschungsbeispiele

2.1 Enole in der Photochemie von Carbonylverbindungen

Es ist seit langem bekannt, dass viele Carbonylverbindungen auch in ihren isomeren Enolformen vorliegen können und dass Enolationen wichtige Zwischenstufen organisch-chemischer Umsetzungen sind. Bei einfachen Verbindungen wie Azeton oder Azetaldehyd liegt jedoch das chemische Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform so sehr auf Seiten der Ketoform, dass die entsprechenden Enole bisher nicht direkt beobachtet werden konnten. Dies gelingt jedoch überraschend einfach mittels Kernresonanzspektroskopie, wenn man die Enole vorzugsweise bei tieferen Temperaturen durch photochemische Reaktionen direkt im Messkopf des Spektrometers erzeugt. In polaren Lösungsmitteln können Stationärkonzentrationen von bis zu 1 M aufgebaut werden, so dass die Enole bequem beobachtet, gezielt zu chemischen Umsetzungen eingesetzt oder in ihrer Tautomerisierung verfolgt werden können.

Auf diese Möglichkeiten stießen wir bei der mechanistisch spektroskopischen Bearbeitung einer seit langem bekannten Photoreaktion, der Photoreduktion von Azeton durch 2-Propanol, deren Mechanismus, so weit bis vor kurzem erkannt, durch die ausgezogenen Pfeile in Abb. 1 beschrieben ist und auf folgender Beobachtung beruht. 1911 setzten Ciamician und Silber [3] eine 1 : 1-molare Mischung von Azeton und 2-Propanol 10 Monate lang der Sonne aus. Bei der Aufarbeitung des Re-



Ciamician 1911

Weizmann 1938

Abb. 1: Mechanismus der Photoreduktion von Azeton durch 2-Propanol bei Zimmertemperatur.

aktionsgemisches fanden sie als einziges Produkt das Pinakol, das später in Analogie zu anderen Photoreaktionen als Kombinationsprodukt intermediärer 2-Hydroxy-2-propylradikale gedeutet wurde [4]. Es gilt heute als gesichert, dass die primäre Radikalbildung vorwiegend vom $n\pi^*$ -Triplett-Zustand des Azetons ausgeht [5]; auch die Radikale sind direkt nachgewiesen [6]. Trotz seiner Einfachheit stellt der Mechanismus ein Problem. Es ist gut bekannt, dass Radikale mit β -ständigen H-Atomen auch durch Disproportionierung terminieren können und dass sie diese Reaktion um so bereitwilliger eingehen, je mehr solcher H-Atome vorhanden sind. Tritt nun im beschriebenen System auch Disproportionierung ein (gestrichelte Pfeile in Abb. 1), so sollten die Radikale neben 2-Propanol das Enol des Azetons bilden. Wegen dessen eventuell rascher Tautomerisierung zu Azeton entzieht sich diese Reaktion jedoch der unmittelbaren Beobachtung. Mit Hilfe zweier im Prinzip einfacher Experimente lässt sich beweisen, dass sie tatsächlich eintritt, sogar mit rund 80 % der dominante Terminationsweg der Radikale ist. a) Führt man die Reaktion im Messkopf eines Kernresonanzspektrometers durch, so beobachtet man direkt die Bildung des Enols [7]. b) Bei der Umsetzung von 2-Propanol mit Azeton- d_6 entstehen, wie nach Abb. 1 zu erwarten, drei isotope Pinakole, dazu 2-Propanol- d_1 , 2-Propanol- d_6 , Azeton- d_5 und nichtdeutrieres Azeton, die die Disproportionierung direkt beweisen [8]. Aus den Bildungsdaten folgt $k^{\text{OH}} : k^{\text{CH}} : k^{\text{e}} = 1 : 3.5 : 1$ bei 20°C.

Auch bei Norrish-Typ-II-Spaltungen von Ketonen gebildete Enole sind mittels Kernresonanzspektroskopie an reagierenden Systemen bequem beobachtbar. Zur Reaktion des Methyl-iso-pentylketons (Abb. 2) zeigt Abb. 3 ein Beispiel [9]. Das bei -70°C über Stunden in nahezu molaren Konzentrationen stabile Enol zerfällt bei kurzzeitigem Aufwärmen auf 20° quantitativ in seine Ketoform. Im Temperaturbereich $-70^\circ \leq T \leq -0^\circ\text{C}$ fanden wir ein Zerfallsgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante in säurefreiem Tetramethylsilan folgt einer Arrhenius-Beziehung mit $E_a \approx$

15 kcal/mol und $\log A \approx 10$, Werte, die auf Katalyse durch restliche Verunreinigungen hinweisen.

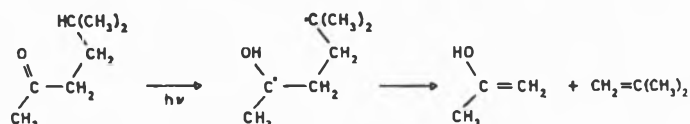


Abb. 2: Norrish-Typ II-Reaktion von Methyl-iso-pentylketon.

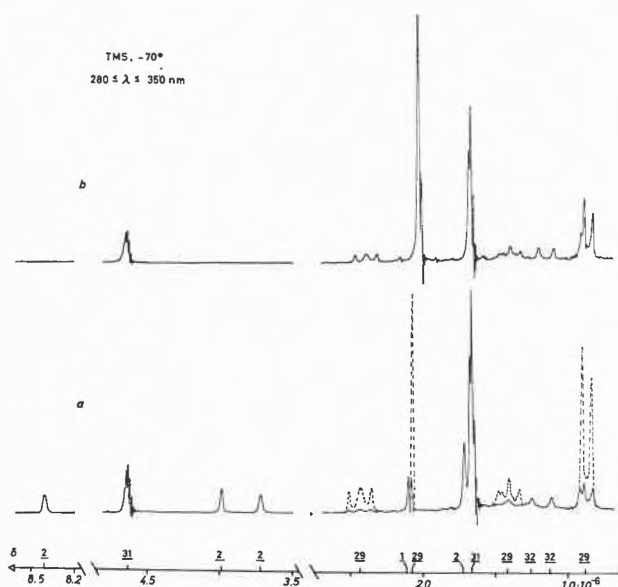


Abb. 3: Protonenresonanzspektren zur Norrish-Typ II-Reaktion von Methylisopentylketon bei -70° .

- a) nach 50 min. Bestrahlung: Eduktresonanzen 29 vor der Reaktion, 2 Resonanzen des Azetonenols, 31 Resonanzen von Isobuten, 32 nicht identifiziertes Photoprodukt.
b) nach 50 min. Bestrahlung und kurzzeitiger Erwärmung auf Zimmertemperatur: 1 Resonanz von Azeton.

Es ist zu erwarten, dass sich die bei der Photolyse von Ketonen bei tiefen Temperaturen mit hoher Ausbeute gewonnenen Enole als reaktive Agenzien gezielt zu chemischen Umsetzungen einsetzen lassen. Das Azeton-2-Propanol-System gibt hierfür ein Beispiel. Bei 70°C laufen die in Abb. 4 dargestellten Photocycloadditionen

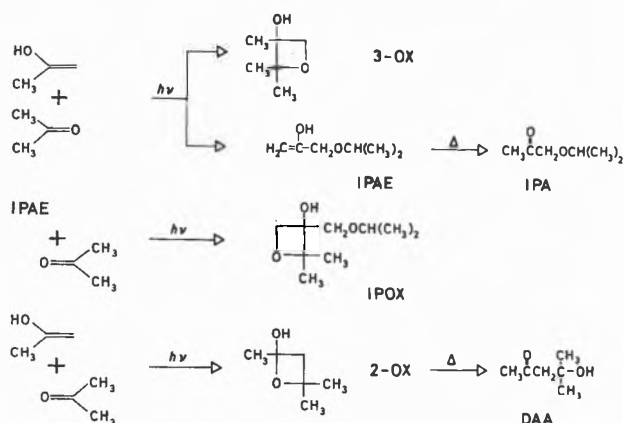


Abb. 4: Photocycloadditionen von Azeton an Enole im Azeton-2-Propanol-System.

von Azeton an sein Enol unter Bildung von 3-Hydroxyoxetanen glatt ab [7, 10]. Infolgedessen ist das Produktmuster bei tiefen Temperaturen von dem bei Zimmertemperatur beobachteten drastisch verschieden.

2.2 Terminationsgeschwindigkeiten freier Radikale in flüssigen Lösungen. Zur Frage der Diffusionskontrolle

Wie in den vorgenannten Reaktionen treten bei vielen chemischen Umsetzungen freie Radikale als instabile Zwischenstufen auf. Ihre Lebensdauern betragen in flüssigen Medien meist einige Millisekunden, und die sie bestimmenden kinetischen Reaktionskonstanten beeinflussen Umsatz und Umsatzgeschwindigkeiten radikalischer Prozesse. Wegen der geringen Radikallebensdauern wurden die kinetischen Konstanten bisher meist nur indirekt und relativ zu anderen Prozessen bestimmt. In den letzten Jahren sind nun Methoden entwickelt worden, die es gestatten, die Radikale direkt zu beobachten und zu verfolgen, und die spektroskopischen Techniken verbunden mit schnellen Datenspeichern ausnutzen. Sie haben rasch zu neuen Erkenntnissen über das Reaktionsverhalten von Radikalen geführt. Unser Beitrag zu diesem Gebiet besteht in der Untersuchung der Terminationsgeschwindigkeit freier Radikale in Lösung mittels zeitauflösender Elektronenspinresonanz. Insbesondere wird untersucht, ob, wie häufig angenommen, Radikal-Radikal-Reaktionen diffusionskontrolliert ablaufen, das heisst, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Annäherung der Teilchen bestimmt wird. Die Apparatur

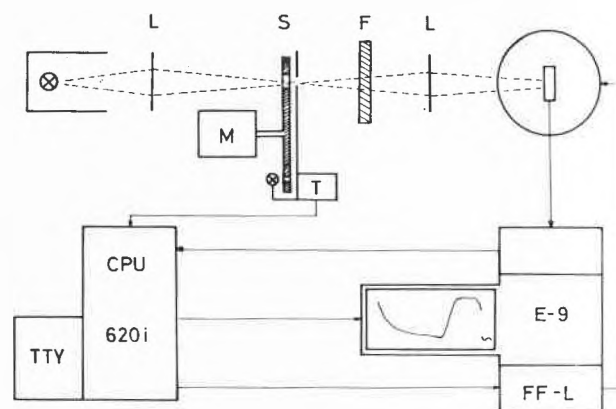


Abb. 5: Apparatur zur Bestimmung der Terminationsgeschwindigkeiten freier Radikale. E9: ESR-Spektrometer, FF-L: Feld-Frequenz-Stabilisierung, L: Linsen, F: Filter, M: Motor, S: Sektorscheibe, CPU 620i: VARIAN Computer 8K mit Speicherkassetteneinheit, TTY: Teletype, T: Triggersystem.

(Abb. 5) besteht im wesentlichen aus einem Elektronenspinresonanzspektrometer, in dessen Messzelle Radikale photochemisch erzeugt werden und dessen Signal der Radikalkonzentration proportional ist. Mit Hilfe einer rotierenden Sektorscheibe wird die Photoreaktion periodisch an- und ausgeschaltet, so dass sich die Radikalkonzentration periodisch ändert. In der Anperiode steigt sie an, in der folgenden Ausperiode fällt sie ab.

Der sich nach etwa 10 Millisekunden wiederholende Prozess wird nun in einem On-line-Computer gespeichert, etwa 10000–20000 Signal-Zeit-Kurven werden phasenrichtig addiert, und die resultierende Mittelwertkurve wird nach Beendigung des Experiments auf einem Schreiber dargestellt. Abb. 6 zeigt als Ergebnis

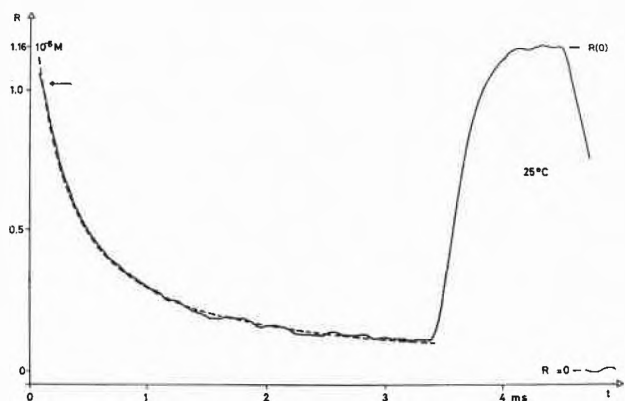


Abb. 6: Konzentrations-Zeit-Profil des tert-Butylradikals bei der Photolyse von Di-tert-butylketon in n-Hexadekan.

den Zeitverlauf der Konzentration des tert-Butylradikals in n-Hexadekan bei Zimmertemperatur. Gestrichelt ist eine vom Computer berechnete optimale Anpassung der experimentellen Kurve an das erwartete Zeitgesetz zweiter Ordnung, aus der die gesuchte kinetische Konstante folgt. Messungen der Terminationskonstanten von tert-Butyl in einer Reihe von n-Alkanen über weite Temperaturbereiche lieferten die in Abb. 7

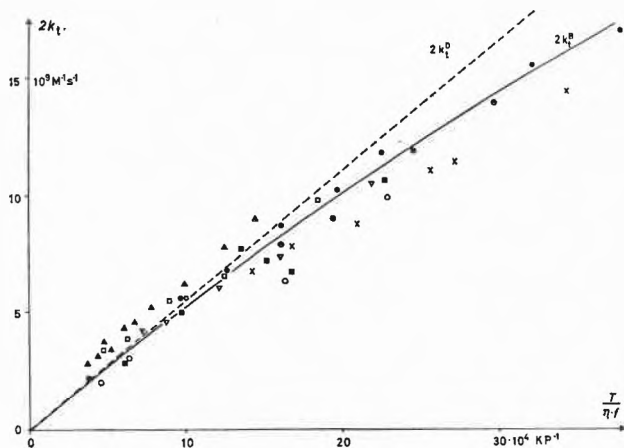


Abb. 7: Terminationskonstante von tert-Butylradikalen in n-Alkanen (C_6 – C_{16} , verschiedene Symbole).

eingetragenen Werte. Die Kurven sind nach der Theorie der Diffusionskontrolle chemischer Reaktionen berechnet und ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beweist die Gültigkeit dieser Theorie [11].

2.3 Muonium: Ein leichtes Wasserstoffisotop

Mit die modernsten physikalischen Methoden finden sich heute in der Elementarteilchenphysik, und das

folgende Projekt ist partiell durch den Wunsch motiviert, diese der Chemie nutzbar zu machen. Es entstammt der Zusammenarbeit mit Physikern des Laboratoriums für Hochenergiephysik der ETH-Z und wird am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung (SIN) ausgeführt [12]. Gegenstand ist Muonium, ein Wasserstoffisotop, das im Gegensatz zu Deuterium und Tritium leichter als der normale Wasserstoff ist. Seine Reaktionen mit geeigneten Substraten sollten grosse Isotopieeffekte zeigen, aus denen Aufschlüsse über die Gültigkeit bekannter reaktionskinetischer Theorien erwartet werden.

Ausgangspunkt ist ein Elementarteilchen, das positive Myon (μ^+), das in vieler Hinsicht dem Kern des Wasserstoffatoms, dem Proton, gleicht. (Vgl. Abb. 8 oben.) Es

$$\begin{aligned} \mu^+ : \quad m &= 1/9 m_p & \mu &= 3 \mu_p & I &= 1/2 \\ & \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu} & \tau &= 2 \mu s \\ & \rightarrow Mu & & \rightarrow \text{myonische Produkte} \end{aligned}$$

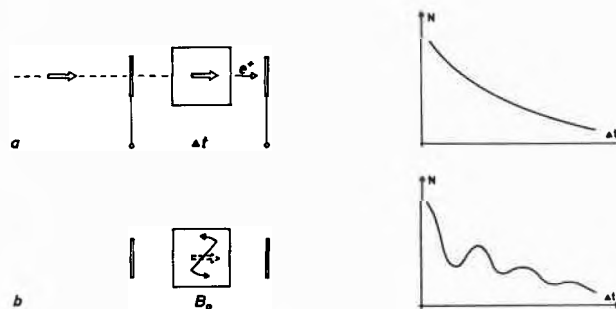


Abb. 8: Zur μ SR-Technik.

trägt eine positive Elementarladung, einen Spindrehimpuls und ein magnetisches Moment. Seine Masse ist jedoch etwa neunmal kleiner als die Protonenmasse, ausserdem zerfällt es mit einer mittleren Lebensdauer von rund zwei Mikrosekunden. Eingefangen in Materie kann es wie ein Proton ein Elektron an sich binden und das erwähnte Wasserstoffisotop, Muonium, bilden. Bis auf die kleinere Masse sind dessen Eigenschaften praktisch die des normalen Wasserstoffatoms. Chemisch sollte es unter anderem als Additions- oder Substitutionsreaktionen eingehen können.

Der Nachweis der myonischen Teilchen erfolgt mit einer μ SR genannten Technik, die auch in der Festkörperphysik Anwendungen gefunden hat, und die sich auf folgende Prinzipien gründet: Zum einen liefert das SIN einen Strahl positiver Myonen, deren Spindrehimpuls in Strahlrichtung zeigt. Diese Spinrichtung bleibt bei der Abbremsung der Myonen in Materie erhalten. Zum zweiten wird beim Myonzerfall ein Positron bevorzugt in Richtung des Myonspins emittiert. Gemessen wird nun, wie in Abb. 8a und b skizziert, mit Hilfe von vor und hinter der Probe angebrachten Scintillationszählern, zunächst, wann ein Myon in die Probe eintritt, dann, wann das zugehörige Zerfallspositron die Probe verlässt. Die Zeitdifferenz Δt wird

notiert. Zählt man viele Ereignisse und trägt die Zahlen N der zu verschiedenen Zeitdifferenzen Δt gehörenden Ereignisse über Δt auf, so ergibt sich ein Histogramm, das Aufschlüsse über Änderungen der Spinrichtung des Myons in der Probe gibt. In Abb. 8a ist rechts ein Histogramm dargestellt, das für zeitlich konstante Myonspinrichtung gilt und den exponentiellen Zerfall des Myons widerspiegelt. Abb. 8b zeigt ein Histogramm, das bei Anwesenheit zum Strahl transversaler Magnetfelder B_0 am Myonort erwartet wird. Aufgrund der Larmorpräzession des Myons in solchen Feldern entstehen im Histogramm charakteristische Oszillationen, deren Frequenzen und Amplituden Rückschlüsse auf die Felder zulassen. Die Bildung von Muonium erkennt man speziell an raschen Oszillationen im Elektronhyperfeinfeld.

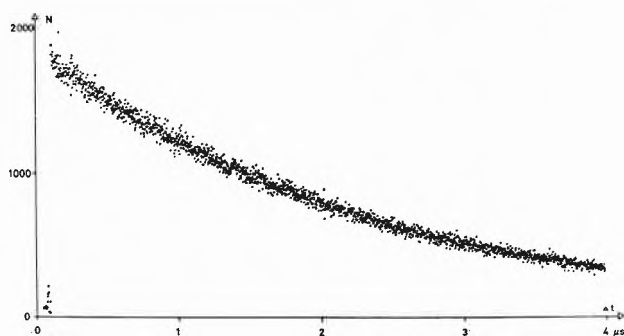


Abb. 9: Experimentelles Histogramm beim Einfang von μ^+ in Wasser bei 20°C. $B_0 = 4,1$ Gauss.

Infolge zu hoher Frequenzen und des unvermeidbaren statistischen Rauschens im Histogramm sind Muoniumoszillationen dem Auge oft nicht erkennbar, wie z. B. in Abb. 9. Unterwirft man das experimentelle Histogramm jedoch einer Fourieranalyse (Abb. 10), so erkennt man deutlich Oszillationsfrequenzen. Die Frequenz von 5.6 Mc/s ist Muonium zuzuordnen.

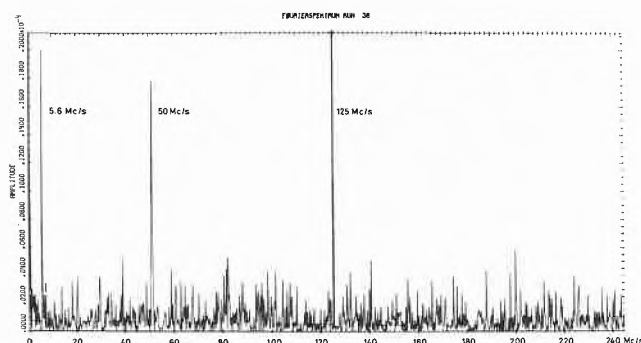


Abb. 10: Fourierspektrum des Histogramms von Abb. 9.

Die bisher durchgeführten Messungen haben unter anderem zu den folgenden Ergebnissen geführt: In flüssigem Wasser (H_2O und D_2O) bilden 62 % der abgebremsten positiven Myonen aufgrund von epithemischen Reaktionen durch Substitution ein leichtes Wasserisotop ($MuOH$ und $MuOD$), 19 % bilden Muonium, der Rest vermutlich MuO -Radikale. Mit Ole-

finen reagiert Muonium sehr rasch, vermutlich ebenso rasch wie H-Atome. Dagegen reagiert es mit Äthanol etwa 20mal langsamer als H. Damit ist ein erster Isotopieeffekt gefunden, der noch weiter analysiert werden muss [13].

3. Schlussbemerkungen

Die vorgestellten Projekte entstammen zwar nur einem eng begrenzten Teilbereich der heutigen physikalisch-chemischen Forschung, mögen aber doch einige eingangs erwähnte Entwicklungsaspekte verdeutlicht haben, wie die Wiederaufnahme an sich schon lange existierender Probleme und ihre Lösung mit neuen physikalischen Methoden, den Einsatz von digitalen Techniken in der Datenerfassung und -verarbeitung und die Suche nach neuen Methoden und Sonden, die für chemische Probleme nutzbar gemacht werden können. Diese Trends finden sich in sehr vielen modernen Arbeitsgebieten. Sie haben, insbesondere mit der Aufnahme von Problemkreisen, die bis vor kurzem noch gänzlich der Physik oder Organischen Chemie zugeordnet wurden, der Physikalischen Chemie eine breitere und vielseitigere Basis gegeben. Die Physikalische Chemie ist offener geworden.

Diese Entwicklung schafft jedoch auch neue Probleme. Mit dem Erkenntnisstand zeigt auch der Lehrstoff der Physikalischen Chemie die Tendenz, gewaltig anzuschwellen, und muss deshalb ständig neu überprüft werden. Auch erfordert das Verständnis vieler der neuen spektroskopischen oder quantenchemischen Methoden vom Chemiker heute mehr physikalische und mathematische Grundlagen, als früher verlangt werden mussten. Weiter besteht die Gefahr der Überspezialisierung, die heute bereits zu Fachrichtungsbegriffen wie Theoretischer Chemie, Physikalischer Organischer Chemie oder Biophysikalischer Chemie geführt hat, und schliesslich ist nicht zu übersehen, dass die modernen apparativen Hilfsmittel einen grossen finanziellen Aufwand erfordern, der gewährleistet sein muss, soll die Physikalische Chemie den beschrittenen Weg erfolgreich fortsetzen.

Noch 1957 konnte Moelwyn-Hughes in der Einleitung zu seinem hervorragenden Lehrbuch schreiben: «Der vollkommene Physiko-Chemiker bläst seine eigenen Apparaturen und löst seine eigenen Gleichungen» [14]. Nach den Entwicklungen der letzten Dekaden würde diese Definition wohl kaum mehr gegeben werden.

Die in Abschnitt 2 genannten Forschungsergebnisse verdanke ich den Herren Dr. B. Blank, Dr. P. G. Laroff, Dr. A. Henne, Dr. P. W. Percival, Dipl. Chem. E. Roduner und Dipl. Chem. H. Schuh sowie der Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe des Laboratoriums für Hochenergiephysik der ETH-Z (Leitung Dr. A. Schenck). Dem Schweizerischen Nationalfonds danke ich herzlich für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- 1 Zusammenstellung des Verfassers, Bände 59 (1955) und 79 (1975) des J. Phys. Chem.

- 2 Vergleiche z.B. die Inhalte von:
A. Eucken: Grundriss der Physikalischen Chemie, 5. Auflage, Akad. Verlagsges. Leipzig 1942.
H. Ulrich und *W. Jost*: Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 16. Auflage, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966;
G.M. Barrow: Physical Chemistry, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York 1973;
H. Labhart: Einführung in die Physikalische Chemie, Teile I-V, Springer Verlag, Berlin 1975.
- 3 *G. Ciamician* und *P. Silber*: Ber. deutsch. chem. Ges. **44** (1911) 1280.
- 4 *C. Weizmann*, *E. Bergmann* und *Y. Hirshberg*: J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 1530.
- 5 *G. Porter*, *S.K. Dogra*, *R.O. Loutfy*, *S.E. Sugamori* und *R.W. Yip*: J. Chem. Soc. Faraday I, 1973, 1462.
- 6 *H. Zeldes* und *R. Livingston*: J. Chem. Phys. **45** (1966) 1946;
H. Paul und *H. Fischer*: Helv. **56** (1973) 1575.
- 7 *G.P. Laroff* und *H. Fischer*: Helv. **56** (1973) 2011;
A. Henne und *H. Fischer*: Helv. **58** (1975) 1598.
- 8 *B. Blank*, *A. Henne*, *G.P. Laroff* und *H. Fischer*: Pure Appl. Chem. **41** (1975) 475.
- 9 *A. Henne* und *H. Fischer*: Angew. Chemie, im Druck.
- 10 *A. Henne*: Dissertation, Universität Zürich 1976.
- 11 *H. Schuh* und *H. Fischer*: Int. J. Chem. Kinetics, **8** (1976) 341.
- 12 SIN-Projekt RA 74.04.
- 13 *P.W. Percival*, *H. Fischer*, *M. Camani*, *F.N. Gygax*, *W. Rüegg*, *A. Schenck* und *H. Graf*: Chem. Phys. Letters **39** (1976) 333, und unpublizierte Ergebnisse.
- 14 *E.A. Moelwyn-Hughes*: Physikalische Chemie, Deutsche Übersetzung, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.