

**Reviews**

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

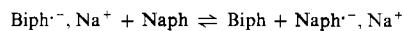
Mit Messungen der Adsorption an Elektroden setzt sich eine von H. H. Bauer, P. J. Herman und P. J. Elving geschriebene Zusammenfassung kritisch auseinander. Behandelt wird die Frage: Wie läßt sich die Adsorption an Elektroden messen, und welche Informationen lassen sich aus den Meßergebnissen gewinnen? Die Adsorption an Elektroden unterscheidet sich von anderen Adsorptionsvorgängen dadurch, daß das elektrische Potential des Adsorbens unabhängig variiert werden kann. Hinzu kommt, daß sich dem Adsorptionsvorgang Elektronenübertragungsreaktionen überlagern können, deren Auftreten potentialabhängig ist. [Critical Observations on Measurements of Adsorption at Electrodes. Mod. Aspects Electrochem. 7, 143–197 (1972); 305 Zitate]

[Rd 554 –G]

Die Anwendung der ESR-Spektroskopie auf Probleme der Katalyseforschung ist das Thema einer von J. H. Lunsford geschriebenen Zusammenfassung. Die aus ESR-Daten erhältliche Information reicht von der einfachen Bestätigung, daß eine unbekannte paramagnetische Spezies präsent ist, bis zur detaillierten Beschreibung der Bindung und Orientierung des Oberflächenkomplexes. Für die Katalyseforschung von besonderem Interesse ist die hohe Empfindlichkeit der Methode, die das Studium sehr geringer Konzentrationen von aktiven Zentren ermöglichen kann. So sind unerwartete Wertigkeitsstufen und Zwischenprodukte (beispielsweise die Anionen  $O_2^-$  und  $O^-$ ) ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden. [Electron Spin Resonance in Catalysis. Advan. Catal. 22, 265–344 (1972); 174 Zitate]

[Rd 574 –G]

Über Radikal-anionen und Carbanionen als Donoren bei Elektronentransfer-Prozessen berichtet M. Szwarc. Geschwindigkeit und Freie Energie der Reaktionen hängen von der Form der beteiligten Ionen ab (freie Ionen, Ionenpaare, höhere Aggregate). Besonders interessieren Systeme mit zwei oder mehr ionischen Spezies. So setzen sich das Biphenyl-Anion ( $Biph^-$ ) und Naphthalin (Naph) mit Biphenyl und dem Naphthalin-Anion ins Gleichgewicht:



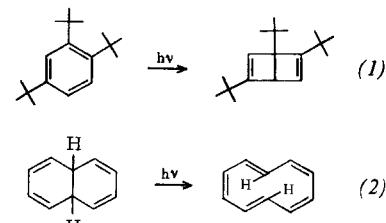
Carbanionen können ein Elektron auf aromatische Akzeptoren (A) übertragen, z. B.:



Der Autor geht außerdem auf Reaktionen von Dianionen und Ionenaggregaten sowie auf die Methoden zum Studium dieser Umsetzungen ein. [Radical Anions and Carbanions as Donors in Electron-Transfer Processes. Accounts Chem. Res. 5, 169–176 (1972); 43 Zitate]

[Rd 580 –L]

Valenzisomere aromatischer und heteroaromatischer Systeme sind das Thema einer Übersicht von E. E. van Tamelen. Seit der Synthese des Dewar-Benzol-Derivats (1) vor zehn Jahren sind viele andere derartige Valenzisomere identifiziert worden, so das sehr instabile Cyclodecapentaen ([10]Annulen) (2), das aus *trans*-9,10-Dihydronaph-



thalin entsteht. Stabil sind dagegen die 1,6-überbrückten [10]Annulene. Zahlreiche weitere Beispiele wie Bullvalen finden sich bei den  $(CH)_{10}$ -Kohlenwasserstoffen. Der Autor bespricht u. a. auch valenzisomere Systeme, an denen Ionen und Heteroaromataten beteiligt sind. [Valence Bond Isomers of Aromatic Systems. Accounts Chem. Res. 5, 186–192 (1972); 62 Zitate]

[Rd 579 –L]

Die Oberflächeneigenschaften von Calciumphosphaten bilden das Thema eines zusammenfassenden Berichtes von Ch. L. Kibby und W. K. Hall. Calciumphosphate mit Apatit-Struktur, vor allem Hydroxyapatit, sind die Hauptbestandteile von Knochen und Zahnen. Die Kristalle sind außerordentlich klein, die Oberfläche entsprechend groß, beispielsweise 1 bis  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  für Zahnschmelz und 60 bis  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  für Knochenmineral. Die Apatit-Struktur gestattet zahlreiche ionische Substitutionen und Fehlstellen, und die Zahl der möglichen Modifikationen ist so groß, daß sich oft nur schwer entscheiden läßt, ob ein experimentelles Ergebnis nur für die Probe gültig ist, an der es gewonnen wurde, oder allgemeinere Gültigkeit besitzt. Mit der chemischen Zusammensetzung ändern sich natürlich auch die Oberflächen-Eigenschaften. [Surface Properties of Calcium Phosphates. Chem. Biosurfaces 2, 663–729 (1972); 183 Zitate]

[Rd 552 –G]

Der durch Transportvorgänge kontrollierten Abscheidung und Auflösung von Metallen ist eine Übersicht von A. R. Despić und K. I. Popov gewidmet. Struktur und Aussehen sowie die Oberflächenbeschaffenheit einer Metallabscheidung hängen wesentlich vom Weg und von der Strömungsgeschwindigkeit der deponierten Spezies ab. Geschwindigkeitsbestimmende Transportvorgänge spielen daher eine Rolle bei der Bildung von Unebenheiten in der Oberfläche, bei der Bildung von Dendriten, Whiskern und pulvigen Abscheidungen sowie bei den zur Beseitigung dieser Unregelmäßigkeiten angewendeten Verfahren (u. a. Elektropolieren). Die Arbeit gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Stand des Wissens auf diesem Gebiet und über die einheitliche theoretische Behandlung der genannten Prozesse. [Transport-Controlled Deposition and Dissolution of Metals. Mod. Aspects Electrochem. 7, 199–313 (1972); 131 Zitate]

[Rd 555 –G]

**Über die Wärmefluß-Mikrocalorimetrie und ihre Anwendung auf Probleme der heterogenen Katalyse** hat P. C. Gravelle eine Übersicht geschrieben. Prinzip des Meßverfahrens: das innere Gefäß eines Calorimeters ist durch einen Wärmeleiter mit seiner Umgebung verbunden. Wird im Calorimeter Wärme frei oder verbraucht, so entsteht ein Wärmefluß, bis das thermische Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Gemessen wird der Temperaturunterschied zwischen den Enden des Wärmeleiters als Funktion der Zeit. In der Arbeit behandelt werden: Calorimeter-Typen, Theorie des Meßverfahrens, Auswertung der Meßergebnisse und Anwendungen auf Probleme der heterogenen Katalyse. Es zeigt sich, daß die Wärmefluß-Calorimetrie geringeren theoretischen und praktischen Beschränkungen unterworfen ist als andere calorimetrische Techniken dies sind. Sie eignet sich daher besonders zur Untersuchung von Oberflächenvorgängen an Feststoffen schlechter Wärmeleitfähigkeit, zu denen die meisten industriell verwendeten Katalysatoren zählen. [Heat-Flow Microcalorimetry and Its Application to Heterogeneous Catalysis. *Advan. Catal.* 22, 191–263 (1972); 84 Zitate]

[Rd 575 –G]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

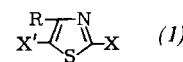
**Neuartige, alkoholisch promovierte Chromoxid-Aluminium-oxid-Katalysatoren** zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von *p*-Xylol, durch Dehydrocyclisierung von Diisobutylen oder Triisobutylen und/oder deren Hydrierungsprodukten, werden beansprucht. Die Katalysatoren haben folgende Zusammensetzung: 10 bis 25% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 bis 5% K<sub>2</sub>O, 0,5 bis 4% SiO<sub>2</sub>, 67 bis 88,5%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Als besonderer Vorteil des Verfahrens wird die geringe Kohlenstoffbildung hervorgehoben. [DOS 2144226; Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin]

[PR 51 –D]

**trans-Polyalkenamere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung** werden durch ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen in inerten organischen Lösungsmitteln mit Organometall-Mischkatalysatoren aus Wolframverbindungen, Organo-aluminiumverbindungen und gegebenenfalls Katalysatoren dargestellt. Die Polymerisation führt man in Gegenwart von Chlorwasserstoff durch, wobei das Molverhältnis von Chlorwasserstoff zur Wolframverbindung 0,1:1 bis 10:1 beträgt. Die breite Molekulargewichtsverteilung der Polymeren spiegelt sich in den Werten für die Defohärte und -elastizität wider. Das Material zeigt ausgezeichnete Fellbildung auf der Walze. Infolge des guten Schergefäßes werden Füll- und Hilfsstoffe im Verarbeitungsprozeß auf der Walze oder im Innenmischer optimal verteilt. Die Polymerivate, die auch in hochgefüllten und ölgestreckten Mischungen ausgezeichnete Vulkanisationseigenschaften zeigen, werden als Synthesekautschuk verwendet. [DOS 2056178; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 45 –E]

**Als Würz- und Aromamittel**, insbesondere für Nahrungs- und Genussmittel sowie parfümierte Produkte lassen sich Thiazole (1) verwenden. Ihnen können andere Ge-

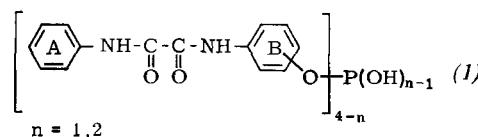


R = H, Acyl, Alkyl; X = H, Alkyl, Alkoxy; X' = H, Alkyl, Acyl, Alkoxy

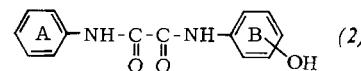
schmacksstoffe, Trägermittel, Stabilisatoren, Eindicker, oberflächenaktive Mittel, Konditionierungsmittel und geschmackssteigernde Mittel zugesetzt werden. [DOS 2152557; International Flavors & Fragrances Inc., New York]

[PR 52 –D]

**Neue organische Phosphorverbindungen** der allgemeinen Formel (1) stabilisieren organische Materialien meist gleichzeitig gegen die zerstörende Wirkung von UV-Licht,



sichtbarem Licht, Luft und Wärme. Dieses breite Wirkungsspektrum macht sie besonders wertvoll als Stabilisatoren für Kunststoffe, z.B. Polypropylen, denen sie vor der Verarbeitung zugesetzt werden. Der Benzolring A kann durch Alkyl-, Alkoxy- oder Hydroxygruppen substituiert sein; der Benzolring B kann eine Methylgruppe



enthalten. Die Verbindungen (1) werden hergestellt durch Umsetzen von 4-n mol eines Diaryloxamids (2) mit einem mol Phosphortrichlorid oder -bromid; bei n=2 schließt sich eine Reaktion mit einem mol Wasser an. [DOS 2150787; Sandoz AG, Basel]

[PR 74 –U]

**Die Schalldämmung von Dämmstoffschichten für Kraftfahrzeuge** auf Basis gießfähiger Polyester- oder Polyätherurethanschäume wird dadurch wesentlich verbessert, daß man der Mischung 200–400 Gewichtsteile Schwerspat (bezogen auf die Polyolkomponente) in Kombination mit 10–30 Gewichtsteilen (bezogen auf den Schwerspat) Alkansulfonsäureester, z.B. des Phenols oder Kresols, zusetzt. Der Zusatz dieses letztgenannten, an sich bekannten Stoffes mit Weichmachereigenschaften führt zu einer überraschenden Viskositätsverminderung der fertigen Reaktionsmischung. Dadurch läßt sich eine hohe Steigerung der Dichte erreichen, die unmittelbar für die Wirksamkeit der Wärme- und insbesondere Schallsolierung verantwortlich ist. Der Schwerspat kann ganz oder teilweise durch andere schwere Füllstoffe und auch der Alkansulfonsäureester kann ganz oder teilweise durch andere Weichmacher ersetzt sein. [DOS 2063588; Phoenix Gummiwerke AG, Hamburg]

[PR 59 –O]