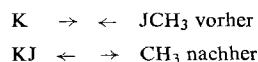


ist sowohl mit der Molekularstrahl-Methode als auch in neuester Zeit eingehend theoretisch mit der Trajektorien-Methode untersucht worden.

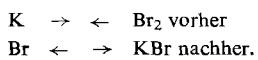
Die Winkelverteilung des gebildeten KJ deutet darauf hin, daß die Reaktion hauptsächlich bei zentralen Stößen eintritt, bei denen das K-Atom unter Einfang des J-Atoms rückwärts reflektiert wird. Der Stoßprozeß kann also durch folgendes Diagramm beschrieben werden:



Die beobachtete Rückwärtsstreuung läßt auf eine kurze Reaktionszeit ($\tau < 10^{-12}$ sec) schließen, so daß die Reaktion nicht über einen aktivierte Komplex, wie er in der Eyringschen Theorie postuliert wird, verläuft. Die Geschwindigkeit des KJ zeigt, daß der größte Teil der Reaktionsenergie zur inneren Anregung des KJ-Moleküls verwendet wird. Ähnliche Ergebnisse sind bei der Reaktion zwischen K und HBr gefunden worden.

Für K + CH₃J haben Bunker sowie Karplus und Mitarbeiter umfangreiche Trajektorien-Rechnungen durchgeführt. Sie berechneten reaktive Querschnitte für fünf Potentialmodelle. Durch Vergleich der gemessenen Winkel- und Energieverteilungen und des gemessenen Querschnitts mit den entsprechenden theoretischen Größen wurde ein geeignetes Potentialmodell ermittelt. Nach diesem Modell wird die gesamte Reaktionsenergie frei, wenn der Abstand zwischen K und J ungefähr 4 Å beträgt. Damit ist zum ersten Mal für eine Reaktion das Wechselwirkungspotential bestimmt worden. Das auf diese Weise gefundene Potentialmodell stimmt gut mit der Vorstellung überein, daß ein Elektron vom Kaliumatom zum CH₃J überspringt. K + JCH₃ → K⁺ + J-CH₃ → KJ + CH₃. Die starke Anziehung zwischen den austretenden Ionen erklärt das Freiwerden der Reaktionsenergie, bevor die Produkte gebildet werden.

Mit diesem Elektronensprung-Mechanismus, der auch bei Reaktionen in flüssiger Phase bekannt ist, hat M. Polanyi schon in den dreißiger Jahren die großen Geschwindigkeiten der in Natriumflammen beobachteten Reaktionen vom Typ M + X₂ gedeutet. Die Ergebnisse der Molekularstrahl-Untersuchungen stimmen für diesen Reaktionstyp mit dem von Polanyi gefundenen Querschnitt gut überein. Die Molekularstrahl-Messungen zeigen außerdem, daß die Produkte bei dieser Reaktion in Vorwärtsrichtung gestreut werden, was auf Grund des großen Querschnitts zu erwarten ist:



[GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. Mai 1967] [VB 94]

Oberflächendiffusion und Relaxationszeiten adsorbiert Moleküle

Von R. Haul^[*]

Aufschlüsse über die Beweglichkeit adsorbiert Moleküle an Festkörperoberflächen wurden mit Hilfe von drei Untersuchungsmethoden gewonnen.

A) Ermittlung von Verweilzeiten aus dem Anlaufvorgang der Molekularströmung adsorbiert Gase durch eine einzelne Kapillare im Ultrahochvakuum bei geringen Oberflächen-Bedeckungsgraden ($\Theta = 0,1$ bis 0,001 der Monoschicht). Beispiele: Ar, Kr, Xe an Pyrexglas^[1].

B) Ermittlung von Oberflächen-Diffusionskoeffizienten D_s aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten in einer Vielzahl von Poren (Pressling aus Aerosil) und bei größeren Bedeckungsgraden $\Theta = 0,1$ bis 1,5 mit einer Vakuum-Sorp-

[*] Prof. Dr. R. Haul
Institut für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Technischen Hochschule
3 Hannover, Callinstraße 46

[1] R. Haul u. B. Gottwald, Surface Science 4, 321, 334 (1966).

tionswaage. Beispiele: Ar, N₂ und organische Moleküle. Für Benzol und Cyclohexan liegen die D_s-Werte zwischen 15 und 55 °C in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten (10^{-5} cm²/sec). Bei allen Temperaturen tritt ein deutliches Maximum bei etwa der halben Monoschicht auf. Beispiele bei 52 °C: Benzol bei $\Theta = 0,4$, D_s = $2,0 \times 10^{-5}$ cm²/sec; Cyclohexan bei $\Theta = 0,3$, $2,1 \times 10^{-5}$ cm²/sec. Dies wird dadurch erklärt, daß die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion zunächst stark abnimmt (von etwa 70 % der Adsorptionsenergie bei $\Theta \approx 0,1$ auf etwa 40 % ($\Theta \approx 0,5$)) und daß entsprechend D_s ansteigt (Auffüllung von „Energielöchern“). Bei weiterer Erhöhung der Belegungsdichte nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche ab und entsprechend sinkt D_s.

C) Ermittlung von Relaxationszeiten aus Messungen mit einem Kernresonanz-Impulsspektrometer an den gleichen Proben, die für D_s-Messungen verwendet wurden. Die Spin-Spin-Relaxationszeiten liegen für Benzol im untersuchten Temperaturbereich zwischen denjenigen des flüssigen (T₂ etwa 50 sec) und des festen Zustandes (T₂ etwa 10 μ sec); für Benzol adsorbiert an Aerosil ($\Theta = 0,68$) bei -60 °C, T₂ = 10 msec; bei +100 °C, T₂ = 80 msec.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 25. Mai 1967] [VB 90]

Struktur, Darstellung und Eigenschaften von Cyclopolyphosphinen

Von L. Maier^[*]

Obwohl im Laufe der letzten Jahre eine große Anzahl aliphatisch substituierter Cyclopolyphosphine bekannt geworden ist, ist von den aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen bisher erst die Phenylverbindung genauer charakterisiert worden^[1]. Das Phenyl-cyclopolyphosphin der Formel (C₆H₅P)_x tritt in verschiedenen Formen auf mit den Schmelzpunkten (A) 150 °C, (B) 190 °C, (C) 252–256 °C und (D) 262–285 °C. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, daß Form A das Pentaphenyl-cyclopentaphosphin ist, in dem die Phosphoratome ein gleichseitiges Fünfeck mit der ungefähr Symmetrie m bilden. Form B tritt in mindestens vier Kristallmodifikationen auf, denen allen die Struktur des Hexaphenyl-cyclohexaphosphins zukommt, in dem die Phosphoratome einen Sechsring in Sesselform bilden. Die Formen C und D zeigen das gleiche Debyeogramm und sind hochkristallin^[2]. Ihre Strukturen sind noch unbekannt.

Abhängig von den Reaktionsbedingungen erhält man auch bei der Umsetzung von ClC₆H₄PCl₂ mit ClC₆H₄PH₂ drei Chlorphenyl-cyclopolyphosphine der Formel (ClC₆H₄P)_x mit den Schmelzpunkten (A, aus Äther) 191–193 °C, (B aus Benzol) 194–198 °C und (C, ohne Lösungsmittel) 161–165 °C. Nach der Molekulargewichtsbestimmung in Exalton (kryoskopisch) und Benzol (osmometrisch) besitzt Form (A) fünfgliedrige, Form (B) sechsgliedrige, und Form (C) viergliedrige Phosphorringe.

Von den o-Tolyl-Verbindungen, (o-CH₃C₆H₄P)_x, sind bis heute zwei Formen isoliert worden mit den Schmelzpunkten (A) 290–299 °C, und (C) 198–202 °C. Form (A) besitzt nach der Molekulargewichtsbestimmung in CHBr₃ einen fünfgliedrigen Phosphorring. Form (C) kristallisiert im tetragonalen System, wahrscheinlich Raumgruppe J $\bar{4}$ mit den Parametern a = b = 12,89, c = 7,60 Å. Es sind acht Einheiten o-CH₃C₆H₄P in der Elementarzelle. Obwohl die Möglichkeit, daß C monomer oder dimer ist, noch nicht ausgeschlossen werden kann, ist es doch sehr wahrscheinlich, daß diese Form einen viergliedrigen Phosphorring besitzt.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 7. Juli 1967 in Würzburg] [VB 93]

[*] Dr. L. Maier
Monsanto Research SA
Binzstraße 39
CH-8045 Zürich (Schweiz)

[1] L. Maier, Fortschr. chem. Forsch., 8, 1 (1967).

[2] L. Maier, Helv. chim. Acta 49, 1119 (1966).