

Die Messung von Adsorptionswärmen an Einkristallflächen mit dem Feldelektronenmikroskop

Von M. Drechsler^[*]

Die Adsorptionswärme an einer Einkristallfläche läßt sich unter Verwendung der Gleichung von *Clausius* und *Clapeyron* experimentell bestimmen, wenn in einem speziellen Feldelektronenmikroskop Druck, Temperatur und Emissionsstrom gemessen werden, wie eine orientierende Messung zeigte^[1]. Um genauer und systematisch messen zu können, wurde die Methode verbessert. Beispielsweise werden nunmehr 1. die von einer Einkristallfläche emittierten Elektronen ausgeblendet und direkt gemessen, 2. der Partialdruck im Adsorptionsgleichgewicht zwischen 10^{-5} und 10^{-8} Torr mit einem Massenspektrometer ermittelt und 3. eine verbesserte Ultrahochvakuum-Technik verwendet, wobei der Partialdruck der Verunreinigungen unterhalb $2 \cdot 10^{-11}$ Torr lag. Für das System Wasserstoff an Wolfram wurde die differentielle Adsorptionswärme an mehreren Flächen des Einkristalls in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ermittelt. Sie beträgt z.B. 15 kcal/mol für die Fläche (122) bei einem Bedeckungsgrad $\Theta = 0,1$ und 4 kcal/mol bei (001) und $\Theta = 0,8$.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Drechsler
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] M. Drechsler u. H. Liepack, Colloques internat. Centre nat. Rech. sci., Paris, 152, 49 (1965).

Spektralphotometrische Untersuchungen der Hydrolyse und Komplexbildung des Plutonyl- und Neptunylions

Von S. H. Eberle (Vortr.), J. B. Schäfer und W. Robel^[*]

Die Absorptionsspektren des fünfwertigen Neptuniums und des sechswertigen Plutoniums zeigen je eine extrem scharfe und intensive Linie, wie sie bei anderen Elementen selten gefunden wird. Durch Komplex- und Chelatbildung sowie durch Hydrolyse – also dann, wenn das Zentralatom koordinative Bindungen eingeht – verändert sich die Extinktion dieser Linien; manchmal entstehen auch neue Absorptionsmaxima. Mit Hilfe dieser Erscheinung konnte die Reaktion der beiden Transuranionen mit aliphatischen α -Hydroxycarbonäuren und Pyridincarbonsäuren quantitativ verfolgt werden.

Aus Extinktionsmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ergibt sich die Bildung der Verbindungen $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2\text{L}^{\oplus}$, $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}_2$ und $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2\text{L}$ (L = Anion der Säure). In der Reihe der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})\text{COOH}$ nimmt die Stabilität mit steigender Kettenlänge zu, wesentlich stabiler noch sind die Chelate mit der Pyridin- α -carbonsäure. Auch der Verlauf der Hydrolyse ist im Spektrum erkennbar: sie beginnt beim Neptunyl(v)-ion bei $\text{pH} = 7$ und beim Plutonyl(vi)-ion bei $\text{pH} = 4$. Die quantitative Auswertung der Meßdaten erforderte die Anwendung des Prinzips der kleinsten Fehlerquadratsumme und Rechnung auf einer elektronischen Datenverarbeitungsmaschine. Dieses Meß- und Auswertungsprinzip scheint zur Untersuchung der Komplexbildung beider Ionen allgemein anwendbar zu sein.

[*] Dr. S. H. Eberle, Dipl.-Chem. J. B. Schäfer und
Dipl.-Chem. W. Robel
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Über die Bindung des Wassers in kristallinen Zeolithen

Von G. Ebert (Vortr.), W. Matron und F. H. Müller^[*]

Bei dielektrischen Untersuchungen an den Linde-Molekularsieben (LMS) 3 A, 4 A und 13 X^[1] zwischen 300 Hz und 400 kHz, -190 bis $+90^\circ\text{C}$ und 0 bis 215 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ LMS wurden drei Dispersionsgebiete vom Debye-Typ gefunden^[2]. Das von uns als β -Relaxationsprozeß bezeichnete Verhalten tritt am LMS 3 A bei -60 bis $+20^\circ\text{C}$ zwischen 300 Hz und 400 kHz auf. Der α -Prozeß wird bei ca. 100°C höheren Temperaturen beobachtet. Der β -Mechanismus zeigt sich beim LMS 4 A und 13 X in sehr ähnlicher Weise. Er

ist von der Kristallstruktur und auch von der Wasserbeladung weitgehend unabhängig. Die ϵ' - oder $\epsilon''-\omega$ -Kurven^[3] werden (bei gleicher Temperatur) mit steigender H_2O -Beladung lediglich in Richtung der Frequenzachse parallel verschoben. Die Cole-Bögen sind beim β -Prozeß weitgehend temperaturunabhängig. Man erhält z.B. zwischen -60 und -20°C einen einzigen Kreisbogen, dessen Mittelpunkt im Gegensatz zu Meßdaten an Eis und flüssigem Wasser weit unter der Abszisse liegt. Dies weist auf eine breite Relaxationszeitverteilung hin. Die Aktivierungsenergie steigt im Gegensatz zu der von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Silicagel mit der Wasserbeladung bei 4 A und 13 X stark an.

Wir vermuten, daß der β -Prozeß auf Platzwechseln von H_2O -Molekülen zwischen den Käfigen beruht. Mit steigender Wasserzugabe wird dieser Vorgang behindert, da die hinzutretenden H_2O -Moleküle wegen der geringen Größe der Käfige (maximal $13 \text{ \AA} \varnothing$) die vorhandenen H_2O -Molekülen mit der Käfigwand verkoppeln, wobei sie energetisch und auch sterisch in ihrer Beweglichkeit behindert werden. In den größten Käfigen haben $28 \text{ H}_2\text{O}$ -Moleküle Platz. In den Clustern des flüssigen nichtsorbierten Wassers sind dagegen $> 100 \text{ H}_2\text{O}$ enthalten. Der Austausch der H_2O -Molekülen zwischen den einzelnen Käfigen ist durch die sehr engen Poren ($2,5$; $4,2 \text{ \AA}$ bzw. 8 bis 9 \AA für LMS 3 A, 4 A bzw. 13 X) stark eingeschränkt.

Beim LMS 3 A ist die Aktivierungsenergie bis zu Wasserbeladungen von ca. 100 mg/g konstant (15 kcal/mol) und nimmt erst von da an zu. Dies ist offensichtlich auf das in LMS 3 A enthaltene K^{\oplus} zurückzuführen.

Beim α -Prozeß nehmen ϵ' und ϵ'' mit der Wasserbeladung stark zu. Wahrscheinlich ist dieses Relaxationsgebiet Platzwechseln von Ionenpaaren zuzuordnen. Der γ -Prozeß scheint durch die Umorientierung von leichter beweglichen H_2O -Molekülen im Inneren der Käfige bedingt zu sein.

Eine dielektrische Hysterese der ϵ' - und ϵ'' -Temperaturkurven wurde im Gegensatz zum Verhalten von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit seinen wesentlich größeren Hohlräumen erwartungsgemäß nicht festgestellt.

[*] Dr. G. Ebert, Dipl.-Physiker W. Matron und
Prof. Dr. F. H. Müller
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 15

[1] Diese Molekularsiebe sind bei 300°C vorbehandelte Zeolithe. Hersteller: Union Carbide Corp.

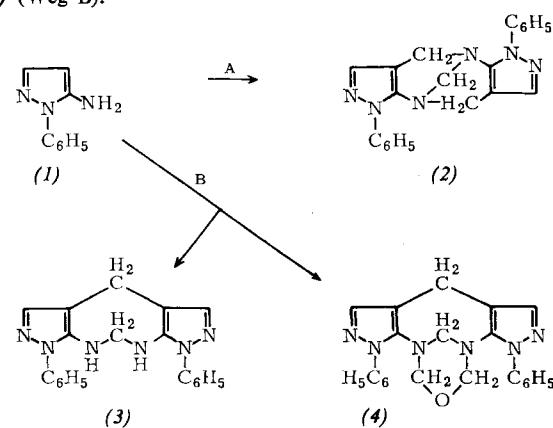
[2] Wir bezeichnen sie als α -, β - und γ -Prozeß, wobei der α -Prozeß der langsamste, der γ -Prozeß der schnellste ist.

[3] ϵ' , ϵ'' und ω bedeuten: Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante, Kreisfrequenz.

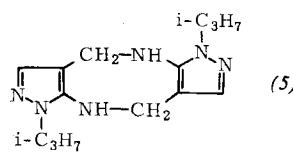
Reaktionen heterocyclischer Amine mit Formaldehyd

Von K. Eichenberger (Vortr.), F. A. Stuber u. Paul Schmidt^[*]

Mit Paraformaldehyd in Schwefelsäure entsteht aus 1-Phenyl-5-aminopyrazol (1) ein polycyclisches Ringsystem (2) vom Typ der Trögerschen Base (Weg A). Führt man die Reaktion in Ameisensäure und Formalin durch, so erhält man (3) und (4) (Weg B).



Wird der Phenylrest durch den Isopropylrest ersetzt, so fällt in Amiensäure und Formalin das (3) entsprechende Isopropylderivat an. In Schwefelsäure erhält man mit Paraformaldehyd den bis-annellierte Achtring (5) und als Nebenprodukt die (2) entsprechende Isopropylverbindung.



Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden vorwiegend durch Kernresonanzspektroskopie bewiesen.

[*] Dr. K. Eichenberger, Dr. F. A. Stuber und Dr. Paul Schmidt
Chemische Forschungslaboratorien der Pharmazeutischen
Abteilung, CIBA Aktiengesellschaft
CH-4000 Basel

Erfahrungen bei der gaschromatographischen und spektrophotometrischen Untersuchung von Essensen

Von H. Farnow (Vortr.) und E. Klein [*]

In den IR-Spektren der Juniperusöle von *J. communis*, *phoenica* und *macropoda* ergeben sich charakteristische Unterschiede in einigen Bandenintensitäten, die es gestatten, das für die Essenzerie allein interessante Öl von *J. communis* zu identifizieren. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Monoterpenfraktionen dieser Öle (58 % bei *J. communis*, 88 % bei *J. phoenica* und 65 % bei *J. macropoda*) gelangt man zum gleichen Ergebnis.

Sternanisöl aus den Früchten des immergrünen Baumes *Ilicium verum* Hooker f. besteht aus etwa 90 % *trans*-Anethol, etwa 5 % Limonen, etwa 1 % Linalool sowie etwa 20 weiteren Inhaltsstoffen. Das IR-Spektrum unterscheidet sich vom Anetholspektrum nur durch drei wenig intensive Banden.

Zur gaschromatographischen Untersuchung des Sternanisöls wurden die vor dem Anethol siedenden Anteile abdestilliert. Das Destillat wurde dann unter ständiger gaschromatographischer Kontrolle mehrfach über eine 1,20 m hohe Füllkörperkolonne im Vakuum feinfractioniert. Gelang hierdurch noch nicht die Isolierung einzelner Komponenten, so wurde ein präparativer Gaschromatograph eingesetzt. Nachdem die isolierten Substanzen identifiziert waren, konnten die Maxima im Übersichts-Gaschromatogramm zugeordnet werden.

Die Gaschromatogramme und IR-Spektren von italienischen und kalifornischen Citronenölarten sind so ähnlich, daß sie kein genügendes Charakteristikum für die Provenienz bilden. Hier hilft das UV-Spektrum. Man mißt die Extinktion einer Lösung von 0,25 g Öl in 100 ml 96-proz. Alkohol zwischen 400 und 270 nm. Der Kurve entnimmt man den CD-Wert (Abstand zwischen dem Maximum bei 315 nm und der Tangente an die Kurvenäste bei etwa 370 und 285 nm), der bei italienischen Citronenölen etwa 0,60, bei kalifornischen Ölen dagegen 0,30 Extinktionseinheiten beträgt. Verantwortlich für die Absorption bei 315 nm ist hauptsächlich Citraptan, ein Cumarinderivat.

Die Inhaltsstoffe von Essensen gehören zahlreichen Substanzklassen an, außerdem ist die Komponentenanzahl meist groß. Um die stoffspezifischen Eigenschaften der Komponenten bei der Auswertung von Gaschromatogrammen zu berücksichtigen, stehen mehrere Methoden zur Verfügung: die Ermittlung von Flächenfaktoren, die Anfertigung einer Eichkurve und das Arbeiten mit innerem Standard. Die beiden ersten Verfahren setzen voraus, daß jede im Gemisch vorhandene Komponente bekannt ist, daß sie quantitativ erfaßt werden kann und daß sie auch in genügender Reinheit zugänglich ist. Diese Voraussetzungen sind bei Vielkomponentengemischen meistens nicht erfüllt. Das Arbeiten mit innerem Standard scheitert an der großen Zahl der Komponenten.

Die Untersuchung zweier Testgemische von Terpenkohlenwasserstoffen und von Terpenkohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Derivaten ergab relative Fehler von 0 bis $\pm 50\%$. Die Reproduzierbarkeit war im allgemeinen gut.

[*] Dr. H. Farnow und Dr. E. Klein
Firma DRAGOCO
345 Holzminden

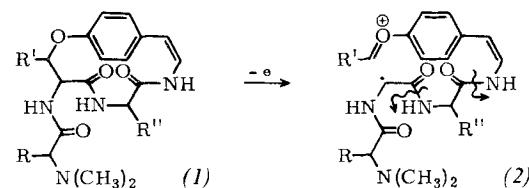
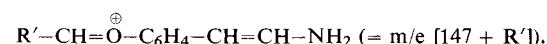
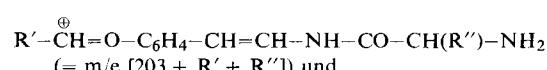
Massenspektrometrische Strukturermittlung von Peptid-Alkaloiden aus Rhamnaceen

Von H.-W. Fehlhaber [*]

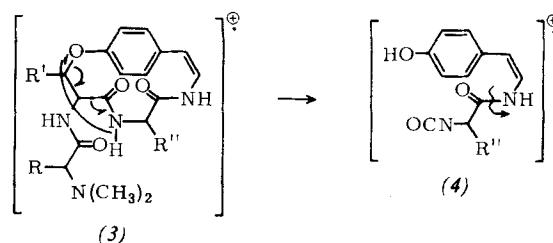
Die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung von Peptid-Alkaloiden des Typs (1) verläuft weitgehend unabhängig von der Natur der Aminosäurereste R, R' und R''. Am wichtigsten sind die Abbaureaktionen a)–d).

a) Spaltungen der zur Dimethylaminogruppe benachbarten C–C-Bindungen führen zu den Ionen $[M - R]^{\oplus}$ und $R' - CH = N(CH_3)_2$ ($= m/e [57 + R']$).

b) Die Öffnung des 14-gliedrigen Ringes gemäß (2) und anschließende, unter H-Verschiebung ablaufende Spaltungen an den Amidgruppen ergeben die Bruchstück-Ionen



c) Der Ring kann ebenfalls durch den für Phenoläther typischen, mit einer H-Verschiebung verbundenen Zerfall – etwa wie in (3) formuliert – zum Fragment-Ion (4) ($= m/e [217 + R'']$) gespalten werden. Außerdem entsteht das Bruchstück $[HO - C_6H_4 - CH = CH - NH_2]^{\oplus}$ ($= m/e 135$).



d) Durch stufenweisen Abbau der Seitenkette bilden sich die Ionen (5) ($= m/e [287 + R' + R'']$) und (6) ($= m/e [244 + R' + R'']$). (6) zerfällt weiter zu $R' - CH = CH - C \equiv O^{\oplus}$ ($= m/e [54 + R']$), $R' - CH = CH - CO - NH = CHR''$ ($= m/e [82 + R' + R'']$) und $R' - CH = CH - CO - NH - CH(R'') - C \equiv O^{\oplus}$ ($= m/e [110 + R' + R'']$).

