

Beim ^{36}Cl - und ^{82}Br -Isotopenaustausch zwischen ionisch und kovalent gebundenen Halogenatomen in markierten, kristallinen *cis*- und *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2^*]\text{X}$ und *trans*- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2^*]\text{Cl}$ ergaben sich Austauschkurven nach der ersten Reaktionsordnung:

$$k_1 = 10^{12} \cdot \exp. (-32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}) (\text{sec}^{-1}) \text{ (Co-Komplexe; für } ^{36}\text{Cl} \text{ und } ^{82}\text{Br})$$

$$k_1 = 10^8 \cdot \exp. (-30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}) (\text{sec}^{-1}) \text{ (Rh-Komplex)}$$

Beispielsweise wird der Ligandenaustausch im *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^*]\text{Cl}$ durch eine vorausgehende Röntgen- oder ^{60}Co - γ -Bestrahlung ($2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^7$ rad) um den Faktor 2 bis 40 beschleunigt. Die Aktivierungsenergie $E_A = 31 \text{ kcal/mol}$ ist dabei fast identisch mit der an unbestrahlten Proben. Es wird gefolgert, daß der Halogen-Austausch vornehmlich über die im Gitter bereits vorhandenen und auch über die strahlenerzeugten Defektstellen (Anionenleerstellen) erfolgt. Eine vermutete intermediäre Reduktion des Zentralatoms dürfte diesen Austausch begünstigen.

Leitfähigkeitsmessungen an *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zeigen eine Relation zum Austauschverhalten.

An den Co-, Rh- und Ir-Pentamminkomplexen führt der Austausch zu Plateauwerten, deren Lage von der Temperatur und der Vorbestrahlung abhängt. So zeigt festes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2^*$ bei 150°C maximal 6 % ^{36}Cl -Austausch mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 140 \text{ min}$, nach $1,75 \cdot 10^6$ rad Röntgenbestrahlung dagegen ca. 30 % und $t_{1/2} = 108 \text{ min}$. In kristallinem *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wurde daneben auch der Austausch zwischen Zentralatom und absorbierten $^{60}\text{Co}^{2+}$ -Ionen studiert, welcher der ersten Reaktionsordnung gehorcht und bei 170°C schon beträchtlich ist ($t_{1/2} = 100 \text{ min}$).

Aus den Ergebnissen schließen wir, daß in den untersuchten Systemen die Ausheilung weitgehend auf Grund der großen Beweglichkeit der Ligand- und Zentralatome, d.h. über einfache Austauschmechanismen, verstanden werden kann.

[*] Dipl.-Chem. K. Rössler und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

Elektrochemische Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Aktivität von porösem Platin

Von H. Binder, A. Köhling, K. Metzelthin,
G. Sandstede (Vortr.) und M.-L. Schrecker[*]

Bei porösem Platin, das auf einem elektrisch leitfähigen Träger niedergeschlagen ist, kann man die spezifische Oberfläche durch kathodische Adsorption von Wasserstoff oder anodische Desorption (Oxidation) von adsorbierten Wasserstoffatomen nach der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode bestimmen. Auf Grund der Oberflächendiffusion wird die gesamte Oberfläche des Platins erfaßt.

Gegenüber den Gassorptionsmethoden hat die elektrochemische Oberflächenbestimmung – abgesehen von ihrer Schnelligkeit – den Vorteil, daß die Platinkatalysatoren nicht infolge erhöhter Temperatur altern können. Die Größe der Oberfläche hängt von der Art des Platinkatalysators ab, zum Beispiel, ob Platinschwarz oder Raney-Platin eingesetzt wird. Bei Raney-Platin wächst die spezifische Oberfläche mit steigendem Al/Pt-Verhältnis der Ausgangs-Aluminiumlegierung von ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Al/Pt = 1) bis ca. $37 \text{ m}^2/\text{g}$ (Al/Pt = 6). Durch Alterung des Katalysators beim Betrieb der Elektrode kann die spezifische Oberfläche bis zu 30 % abnehmen. Hierbei ändert sich auch das Verhältnis der verschiedenen Kristallflächen zueinander. Bei frischen Katalysatorproben ist der Anteil der höher indizierten Flächen größer als bei gealterten Proben. Dieses Ergebnis kann man dem Verhältnis von BET-Oberfläche zu elektrochemisch bestimmter Oberfläche entnehmen, wenn man es in verschiedenen Stadien der Alterung bestimmt.

Die Aktivität der Katalysatoren wurde durch galvanostatische Stromspannungskurven ermittelt, die bei der anodischen Oxidation von Methanol in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen wurden. Die Aktivität des Platinkatalysators ist keine einfache Funktion der spezifischen Oberfläche. Die Aktivität ist in charakteristischer Weise z.B. vom Al/Pt-Verhältnis der Raneylegierung abhängig.

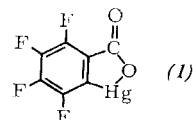
[*] Dr. H. Binder, Dr. A. Köhling, Dr. K. Metzelthin,
Dr. G. Sandstede und Dr. M.-L. Schrecker
Battelle-Institut e.V.
6 Frankfurt/Main, Postfach 1337

Zur Chemie perfluorierter aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren

Von P. Sartori[*]

Bei der thermischen Zersetzung von aliphatischen Perfluoracyloxy-Verbindungen der 4. Gruppe des Periodensystems (Salzen aliphatischer Perfluor-carbonsäuren) wurden zwei Wege für den Zerfall des Moleküls und die anschließende Stabilisierung des Perfluoralkylrestes gefunden: 1. Decarboxylierung und Fluoridabsplattung unter Bildung von Perfluorolefinen, 2. Decarbonylierung, Zerfall des Perfluoralkoxids in Fluorid und um ein C-Atom der Kette ärmeres Perfluorcarbonsäurefluorid^[1]. Bei Derivaten der Pentafluorbenzoesäure sind beide Reaktionen nicht möglich. Dementsprechend treten in Abhängigkeit vom Zentralatom verschiedene Pyrolyseprodukte auf: Octafluorxanthon, Decafluorbenzophenon, Decafluorbiphenyl, Pentafluorphenylmetallverbindungen, Pentafluorbenzol und Pentafluorbenzoesäureanhydrid^[2].

Tetrafluorophthalsäure ist aus Octachlornaphthalin durch Halogenaustausch mit KF in Sulfolan über Octafluornaphthalin und dessen Oxidation mit konzentrierter Salpetersäure zugänglich. Die Umsetzung ihrer Alkali- oder Silbersalze mit Alkylchlorsilanen liefert Perfluoracyloxysilanderivate. SiCl_4



setzt sich im Gegensatz zu TiCl_4 nicht vollständig mit Tetrafluorophthalsäure um. Die Pyrolyse von Hg- bzw. Ag-Tetrafluorophthalat führt zu (1) bzw. zu Octafluorbiphenylen und Octafluorfluoren.

[*] Doz. Dr. P. Sartori
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] P. Sartori u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 2049 (1967).
[2] P. Sartori u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 3016 (1967).

Vergiftungsversuche an Ammoniak-Katalysatoren

Von R. Brill, H. Schaefer (Vortr.) und G. Zimmermann[*]

Die Vergiftung von unpromotierten und mit Al_2O_3 promotierten Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese mit H_2S , S_2N_2 und Thiophen wurde untersucht, um Aussagen über die Adsorption des Schwefels an Eisenoberflächen, die Rolle des Promotors Al_2O_3 in bezug auf die Giftverträglichkeit, die Wirkungsweise des Giftes auf die Ammoniaksynthese und den energetischen Zustand der katalytisch aktiven Oberfläche zu erhalten.

Von der Eisenoberfläche dieser Kontakte werden maximal $0,5 \text{ mg}$ Schwefel/ m^2 (entsprechend einer Monoschicht) chemisorbiert. Diese Monoschicht bleibt selbst unter H_2 -Behandlung bei 620°C erhalten, während bei der Vergiftung mit hohen H_2S -Konzentrationen gebildetes FeS oberhalb

300 °C mit H₂ reduzierbar ist. Zur vollständigen Vergiftung eines Eisenkontaktes genügen jedoch bereits 0,16–0,25 mg/m² Schwefel.

Diese Versuche erlauben einmal die Deutung, daß nur eine oder mehrere kristallographische Flächen katalytisch aktiv sind und bevorzugt mit Schwefelverbindungen reagieren. Andererseits ist bei der heftigen Reaktion des Schwefels nicht auszuschließen, daß sowohl bei der Vergiftung mit H₂S als auch mit Thiophen der Schwefel unspezifisch reagiert. Jedoch zeigen Versuche mit dem Feldelektronenmikroskop^[1], daß für die Stickstoffaktivierung die 111-Fläche maßgeblich ist und daher auch die Vergiftung dieser Fläche wesentlich sein wird.

Der adsorbierte Schwefel beschleunigt die Sinterung der Eisenkontakte bei höherer Temperatur. Der Promotor Al₂O₃ adsorbiert kaum Schwefel. Er erhöht die Giftverträglichkeit von Eisenkontakten durch Hemmung der Sinterung auch im teilweise vergifteten Zustand.

[*] Prof. Dr. R. Brill, Dr. H. Schaefer und
Dipl.-Chem. G. Zimmermann
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

Torsionsschwingungsmessungen an Copolymerisaten aus Methacrylsäuremethylester und Tri-n-propylzinnmethacrylat

Von E. E. Schäfer (Vortr.) und G. Rehage[*]

Mit einem sehr empfindlichen Torsionspendel wurden der Speichermodul G' und der Verlustmodul G''[*] bei einer Frequenz von ca. 1 Hz von Copolymerisaten und Polymerengemischen aus Methacrylsäuremethylester und Tri-n-propylzinnmethacrylat zwischen –190 und 150 °C bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß je nach den Polymerisationsbedingungen ein wirkliches Copolymerisat, ein Polymerengemisch oder eine Mischung aus beiden vorlag. Die Polymeren, die ohne Zusatz eines Katalysators rein thermisch hergestellt wurden, bestanden aus einem Gemisch aus reinem Polytri-n-propylzinnmethacrylat und einem Copolymerisat aus beiden Komponenten. Auch bei Variation der Polymerisationstemperatur erhielten wir ähnlich heterogene Produkte. Wurde jedoch in Gegenwart eines Katalysators (ca. 0,02 % Benzoylperoxid oder Azoisobuttersäuredinitril) polymerisiert, so erhielten wir ein wirkliches Copolymerisat. Dieses fror nicht wie das Gemisch bei zwei Temperaturen ein, sondern bei einer einzigen, die zwischen der des reinen Tri-n-propylzinnmethacrylats (–18 °C) und der des reinen Polymethacrylsäuremethylesters (ca. 120 °C) lag.

Durch die sperrige Seitengruppe hatte das Polytri-n-propylzinnmethacrylat eine relativ niedrige Einfriertemperatur und wirkte deshalb bei der Copolymerisation mit Methacrylsäuremethylester als innerer Weichmacher. Man kann also durch Torsionsschwingungsmessungen entscheiden, ob ein Copolymerisat, ein Polymerengemisch oder eine Mischung aus beiden vorliegt, wie auch aus Messungen von Herwig^[1], Oberst^[2] sowie Heinze^[3] hervorgeht.

[*] Dr. E. E. Schäfer und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2 A

[**] G' ist der Realteil und G'' der Imaginärteil des komplexen Schubmoduls G* = G' + iG''. Für viskoelastische Materialien ergibt sich formal ein komplexerer Schubmodul, da Schubspannung und Scherung um den Phasenwinkel δ gegeneinander verschoben sind.

[1] E. Jenckel u. H. U. Herwig, Kolloid-Z. 148, 7 (1956).

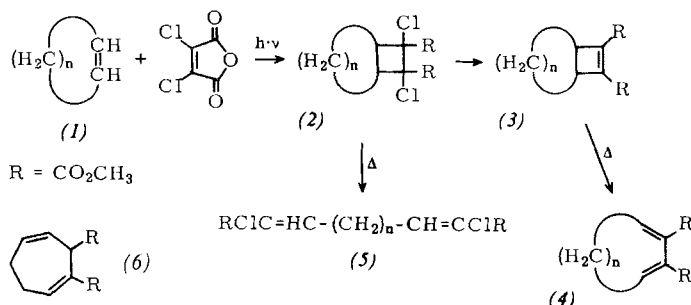
[2] H. Oberst, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 375 (1966).

[3] D. Heinze, Makromolekulare Chem. 101, 166 (1966).

Synthese und thermische Öffnung bicyclischer Cyclobutanderivate

Von H.-D. Scharf (Vortr.), M. Gallus und F. Korte[*]

Durch Photocycloaddition (anschließende Hydrolyse und Veresterung) von Dichlormaleinsäureanhydrid an cyclische Olefine (1), n = 3, 4, 5, 10, werden die Bicyclo[n.2.0]alkan-derivate (2) hergestellt. Der sterische Verlauf der durch Benzophenon sensibilisierten Reaktion wird in Abhängigkeit von n untersucht.



In der so hergestellten Reihe von Bicyclen (2) stehen die Chloratome in vic.-cis-Stellung. Zur Eliminierung der Chloratome unter Bildung von (3) dienen Zink und Nickel. Weiterhin werden die elektrocyclischen Öffnungen von (3) bei thermischer Anregung untersucht und die Stereochemie der cyclischen Diene (4) auf der Basis der Woodward-Hoffmannschen Regeln diskutiert. Ergebnisse: (3), n = 3, öffnet sich bei 360 °C unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung zu (6). (3), n = 5, ergibt bei 300 °C ausschließlich das cis-cis-Cyclononadienderivat (4), n = 5. (3), n = 10, mit trans-verknüpftem Bicyclo[10.2.0]tetradecensystem, ergibt bei 120 °C in glatter Reaktion das trans-trans-Cyclotetradecadienderivat (4), n = 10.

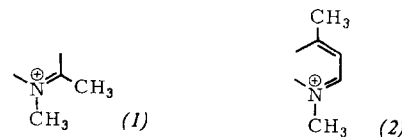
Die thermische Spaltung der Bicyclen (2) führt zu offenkettigen ungesättigten Dicarbonsäuren (5). Diese Reaktion zeigt ebenfalls sterische Selektionsmerkmale.

[*] Dr. H.-D. Scharf, Dr. M. Gallus und Prof. Dr. F. Korte
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Über N- und O-heterocyclische Spiroverbindungen

Von C. Schiele[*]

Bei der Überprüfung von Literaturangaben zur Synthese N- und O-heterocyclischer Spirane wurde festgestellt, daß unsere Befunde^[1] mit den Aussagen aus der Literatur nicht immer übereinstimmen. Wir versuchten deshalb zunächst Klarheit über den Ablauf der Kondensation N-heterocyclischer methylsubstituierter Verbindungen der Typen (1) und



(2) mit Salicylaldehyd und 2-Hydroxy-1-naphthalincarbaldehyd zu gewinnen. Bei zweikernigen Heteroaromaten synthetisierten wir auf dem Wege methylsubstituierter Heteroaromate → (o-Hydroxy)styrylverbindung eine N-alkylierte (o-Hydroxy)styrylverbindung (3), durch Kondensation nach Wizinger^[2] erhielten wir dagegen Produkt (4)^[3].

Dieser Befund wird besonders durch die IR-Spektren gestützt. Aus den Formeln ist ersichtlich, daß eine Cyclisierung