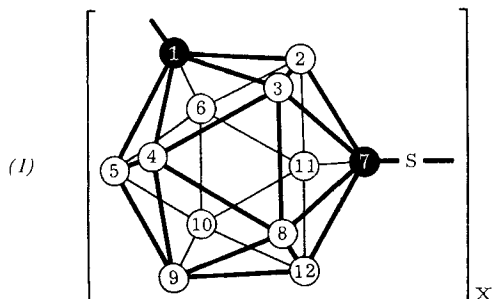


difunktionellen $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ oder einfach durch Erhitzen in Alkohol. Eigenschaften der Polysulfide: mikrokristallin, $x \approx 30$, $F_p = 219\text{--}222^\circ\text{C}$; Eigenschaften der Polydisulfide: $x \approx 8$, $F_p = 307\text{--}310^\circ\text{C}$.

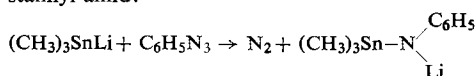
Außer diesen Polymeren wurde u. a. das interessante Bis(sulfonylchlorid), $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, dargestellt. Eigenschaften: farblose Kristalle, $F_p = 62\text{--}63^\circ\text{C}$.



Über die Reaktion von Aziden mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schumann (Vortr.) und S. Ronecker^[*]

Phenylazid reagiert mit Lithium-trimethylstannan beim Kochen unter Rückfluß in Tetrahydrofuran unter Freisetzung von Stickstoff und Bildung von Lithium-*N*-phenyl-trimethylstannylamid:



Durch IR-spektroskopische Messungen kann die intermediäre Bildung eines Triazens ausgeschlossen werden.

Bei der Umsetzung von Phenylazid mit Lithium-triphenylsilan, -german, -stannan und -plumban nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit vom Silicium- zum Blei-Derivat zu.

Mit Trimethylstannan bildet Phenylazid in analoger Reaktion Trimethylstannyl-phenylamin als bei Zimmertemperatur stabile Verbindung. Trimethylsilan und Trimethylgerman reagieren erst bei höheren Temperaturen, wobei es nicht gelingt, organometallsubstituierte Amine mit NH-Funktionen zu isolieren.

Stickstoffwasserstoffsäure und Trimethylstannan reagieren bei -78°C langsam unter Bildung von Trimethylstannylamin, das jedoch auf Grund seiner extremen Empfindlichkeit nur spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden kann. Beim Versuch, diese Verbindung zu isolieren, konnte nur Tris(trimethylstannyl)amin gewonnen werden.

Organometallazide wie Trimethylsilyl-, Trimethylgermanyl-, Trimethylstannyl- oder Dibutylbor-azid reagieren erst bei höheren Temperaturen mit Organometall-lithium-Verbindungen oder Organometall-hydriden unter Austausch der Azid-Gruppe.

Die isolierten Lithium-organometallamide dienen als Ausgangsmaterialien für Synthesen von gemischt substituierten Organometallaminen.

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. S. Ronecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Die Suche nach neuen Neutronenstrahlern unter den Spaltprodukten des Urans-235

Von H.-D. Schüssler (Vortr.), W. Grimm und G. Herrmann^[*]

Mit einer am Mainzer Reaktor installierten schnellen Rohrpflanzenanlage und automatisch gesteuerten Trennapparaturen, die Transportzeiten von 0,12 sec und Abtrennzeiten von 1 bis 2 sec ermöglichen, werden die Beiträge bekannter wie bisher unbekannter Neutronenstrahler zu den verzögerten Neutro-

nengruppen bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen gemessen. Die interessierenden Elemente werden durch Ionen- oder Isotopenaustausch an vorgeformten Niederschlägen isoliert, nämlich Jod an Silberjodid, Jod und Brom gemeinsam an Silberchlorid, Rubidium und Cäsium an Ammoniummolybdat- oder Thalliumwolframatophosphat sowie Strontium und Barium, begleitet von Yttrium, Zirkonium, Niob und den Seltenen Erden, an Bariumsulfat, -carbonat und Strontiumcarbonat; für Zirkonium, Niob und Yttrium wird die Lösungsmittel-extraktion in Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure auf Polytrifluoromono-chloräthyl-Pulver benutzt. Chemische Ausbeuten und Verunreinigungen werden mit langlebigen Radioisotopen ermittelt und korrigiert. Nach gepulster Bestrahlung können so noch Nuklide von weniger als einer Sekunde Halbwertszeit gefaßt werden, z. B. ^{140}J mit $\tau_{1/2} = 0,8$ sec.

Die Messungen bei der Spaltung von ^{235}U ergeben Beiträge zur 22-sec-Gruppe von $64,6 \pm 2,2\%$ ($\pm 2\sigma$) für ^{137}J und $35,4 \pm 2,3\%$ für ^{88}Br ; weiterhin ergeben sich die relativen Neutronenintensitäten 1 (^{137}J), 0,5 (^{138}J), 0,8 (^{139}J) und $\approx 0,5$ (^{140}J) sowie 0,4 (^{87}Br), 1 (^{88}Br), 1,7 (^{89}Br) und 1,4 (^{90}Br).

Daraus folgen als Anteile der Halogen-nuklide: in der 6-sec-Gruppe 33 % ^{138}J und 67 % ^{89}Br , in der 2-sec-Gruppe 21 % ^{139}J und 28 % ^{90}Br und in der 0,6-sec-Gruppe $\approx 60\%$ ^{140}J . Aus Vergleichen von Neutronenabklingkurven der Halogenfraktion mit analogen Kurven ungetrennter Proben geht hervor, daß Nicht-halogene zur 22-sec-Gruppe $< 5\%$, zur 6-sec-Gruppe $18 \pm 5\%$ und zur 2-sec-Gruppe $50 \pm 10\%$ beitragen. In der 6-sec-Gruppe geht dieser Beitrag auf ^{93}Rb zurück, das $22 \pm 5\%$ der Neutronenintensität dieser Gruppe stellt. Zur 2-sec-Gruppe tragen die Alkalien (^{94}Rb , ^{142}Cs , ^{143}Cs) $20 \pm 6\%$ bei; hinzu kommen je etwa 10 % der Elemente, die mit Erdalkaliniederschlägen und Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure abgetrennt werden, und – nach del Marmol^[1] – vom ^{85}As .

Die prozentualen Anteile der Nuklide lassen sich mit Hilfe der bekannten Gruppenausbeuten in absolute Ausbeuten (Neutronen pro Spaltung) umrechnen. Durch Vergleich mit abgeschätzten Spaltausbeuten folgen dann als Neutronen-emissionswahrscheinlichkeiten: 2,2 % (für ^{87}Br), 4,0 % (^{88}Br), 7,7 % (^{89}Br), 12 % (^{90}Br), 5,1 % (^{137}J), 2,8 % (^{138}J), 6,4 % (^{139}J), $\approx 13\%$ (^{140}J) und 1,6 % (^{93}Rb).

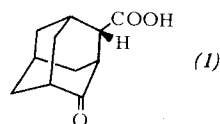
[*] Dipl.-Chem. H.-D. Schüssler, Dipl.-Chem. W. Grimm und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] P. del Marmol u. M. Nève de Mévergnies, J. inorg. nuclear Chem. 29, 273 (1967).

Synthese und Circular-dichroismus optisch aktiver Adamantanderivate

Von G. Snatzke (Vortr.), G. Eckhardt und B. Ehrig^[*]

Aus 4,8-Dioxo-adamantan-2-carbonsäure wurde mit Cinchonin das rechtsdrehende, mit Cinchonidin das linksdrehende Enantiomere dargestellt. Partielle Reduktion einer Keto-Gruppe mit NaBH_4 , anschließende Clemmensen-Reduktion und Rückoxidation führen zur 4-Oxo-adamantan-2-carbonsäure (1), mit äquatorialer Anordnung der Carboxygruppe in bezug auf den Ring, der das Carbonyl enthält. Partielle Di-thio-ketalisierung mit Äthandithiol und anschließende Mozingo-Reduktion liefern das „axiale“ Epimere von (1). In allen drei Säuren ließ sich die Carboxygruppe nach Hunsdiecker mit guter Ausbeute durch Br oder J ersetzen. Austausch des Broms gegen Chlor gelang mit LiCl in DMF, gegen Fluor mit AgF in Chlorbenzol, und gegen Azid mit NaN_3 in DMF.



Die Carboxygruppe der „äquatorialen“ Ketocarbonsäure wurde nach Ketalisierung der Carbonylgruppe mit Glykol zum primären Alkohol reduziert. Die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe konnte über das Tosylat mit LiAlH_4 in Methyl umgewandelt werden.

Der Circular dichroismus des „äquatorialen“ β -Methyl-adamantanons ist relativ stark vom Lösungsmittel abhängig, obwohl das Molekül starr ist. So betragen die reduzierten Rotatorstärken in Cyclohexan, Dioxan und Äthanol 1,76, 2,23 bzw. 2,52 Biot, was nach *Weigang* auf den unterschiedlichen Brechungsindices der Lösungsmittel beruht. Während die Adamantanone mit „äquatorialem“ COOR oder Brom die Oktantenregel befolgen, zeigen die axialen Epimeren ein „Antioktanten“-Verhalten. Damit wird z. B. erklärlich, warum 5,6 β -Dibrom-5 α -cholestan-3-on entgegen der Oktantenregel einen negativen Cotton-Effekt liefert, was früher auf eine Wannenform des Ringes A zurückgeführt werden mußte. Der Circular dichroismus der β -„äquatorial“ substituierten Halogen-adamantanone ist ungewöhnlich groß, was aber darauf zurückgeht, daß bereits die Dipolstärke der R-Bande dieser Ketone viel größer ist als allgemein üblich (z. B.: $\epsilon = 144$ für die Bromverbindung, $\epsilon = 510$ für die Jodverbindung). Die „axialen“ Epimeren verhalten sich dagegen ganz normal.

[*] Dr. G. Snatzke, Dipl.-Chem. G. Eckhardt und
Dipl.-Chem. B. Ehrig
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Photokatalyse an Halbleitern auf Metallträgern. Photosensibilisierte CO-Oxidation an Co_3O_4 , NiO und ZnO auf Silberträgern [*]

Von F. Steinbach [*]

In Experimenten zur Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Metall und Oxid in Mischkatalysatoren wird eine photokatalytische Reaktion an einem halbleitenden Oxid in unmittelbarer Nähe einer Metall-Halbleiter-Grenzschicht mit Hilfe des inneren Photoeffektes interpretiert.

Eine etwa 2000 Å dicke Ag-Schicht wird auf Quarz aufgedampft und darauf ein Halbleiteroxid in Aceton-Suspension aufgemalt (dünner als 1000 Å). Die transparente Katalysatordoppelschicht wird von der Ag-Seite her mit UV-Licht bestrahlt; auf der Oxidseite hat die Reaktionsmischung Zutritt. Kinetik und Aktivierungsenergie (kcal/mol) werden bestimmt: NiO: Dunkel, < 200 °C 40,0, > 250 °C 21,0, Licht 10,0. NiO/Ag: Dunkel, < 280 °C 80,0, > 300 °C 11,4, Licht 15,4. ZnO: Dunkel, > 400 °C 41,0, Licht 16,6. ZnO/Ag: Dunkel, > 370 °C 18,0, Licht 41,0. Co_3O_4 : Dunkel, > 150 °C 18,8, Licht 8,8. Co_3O_4 /Ag: Dunkel, > 150 °C 7,0, Licht 3,0. Ag: Dunkel, > 300 °C 14,6, Licht 6,25.

Alle Veränderungen der Aktivierungsenergie durch Silberträger und Belichtung können durch Änderungen des Abstandes zwischen Fermi-niveau und Valenzband ($E_V - E_F$) beim p-Halbleiter bzw. Leitungsband ($E_F - E_C$) beim n-Halbleiter gedeutet werden. Dieser Abstand ist der beherrschende Parameter, der die Größe der Aktivierungsenergie bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht wird für Katalysator und Reaktionsgemisch ein gemeinsames Fermipotential angenommen. Die Katalyse besteht in einer Verringerung der Energieschwelle, die bei der elektronischen Umgruppierung während der Produktbildung zu überschreiten ist: Leitungs- oder Valenzband des Katalysators stellen den Elektronen des Substrats, deren Energie durch das Fermipotential gekennzeichnet ist, ein energetisch günstiges Übergangsniveau zur Verfügung.

Entsprechend der Differenz der Austrittsarbeiten fließen im Dunkeln Elektronen aus dem Ag ins NiO und ZnO. Die im Oxid entstehende Raumladungsrandschicht erstreckt sich über die gesamte Oxidschicht wegen deren geringer Dicke. Die Aktivierungsenergie am p-leitenden NiO/Ag wird erhöht entsprechend einer Zunahme von ($E_V - E_F$), die am n-leitenden ZnO/Ag vermindert entsprechend einer Verringerung von ($E_F - E_C$). Im Licht erzeugte Elektron-Loch-Paare werden

durch das elektrostatische Feld an der Phasengrenze Ag-Oxid getrennt, was einen Rückfluß von Elektronen ins Ag bewirkt. Die Verbiegung der Bänder wird geringer, die Aktivierungsenergie am p-Oxid kleiner, am n-Oxid größer. Co_3O_4 hat eine kleinere Austrittsarbeit als Ag. Schon im Dunkeln fließen Elektronen ins Ag ab, wodurch die Aktivierungsenergie sinkt. Der Photoeffekt verstärkt diese Tendenz.

Die Ergebnisse an NiO mit und ohne Ag-Träger zeigen die Proportionalität zwischen ($E_V - E_F$) und Aktivierungsenergie erstmals deutlich: Dunkelreaktion und Leitfähigkeitsmessung liefern beide ein Arrheniusdiagramm mit vier Aktivierungsenergien in vier Temperaturbereichen. In beiden Fällen stehen die Aktivierungsenergien im Verhältnis 4:2:0:1.

Die katalytischen Photoeffekte sind reversibel; Licht- und Dunkelmessungen können unabhängig von der Reihenfolge reproduziert werden. Der Vorzug der Untersuchungsmethode liegt in der Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der beobachteten katalytischen Wirkung zur durch Lichtanregung hervorgerufenen Veränderung der Elektronenverteilung.

[*] Dr. F. Steinbach
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
8 München 2, Sophienstraße 11

[**] F. Steinbach, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

H-Substitution durch Rückstoßtritium in einfachen aliphatischen Verbindungen

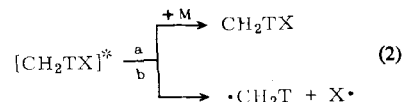
Von G. Stöcklin (Vortr.) und R. Cipollini [*]

„Heiße“ Tritiumatome wurden über den $^3\text{He}(n,p)\text{T}$ - oder $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ -Kernprozeß in einfachen aliphatischen Verbindungen vom Typ RX [$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}$] in situ erzeugt. Die Reaktionsprodukte wurden radiogaschromatographisch bestimmt.

Vergleichende Untersuchungen an binären, Radikalfänger enthaltenden CH_3X -Systemen zeigen einen ausgeprägten Anstieg der radiochemischen Ausbeute des H-Substitutionsproduktes CH_2TX mit zunehmender C-X-Bindungsenergie [$\text{C}-\text{SH} < \text{C}-\text{NH}_2 < \text{C}-\text{Cl} < \text{C}-\text{OH} < \text{C}-\text{F}$]. Es wird angenommen, daß der primäre Substitutionsschritt durch hochenergetische Tritiumatome (Gl. (1))



praktisch nicht durch chemische Faktoren beeinflusst wird, daß jedoch das entstehende Substitutionsprodukt über eine beträchtliche Anregungsenergie verfügt und der hierdurch mögliche Bruch der schwächsten chemischen Bindung (Gl. (2b)) die Ausbeute bestimmt.



In Gegenwart von Jod kann das CH_2T -Radikal als CH_2TJ abgefangen werden. Die Annahme eines hochangeregten primären Substitutionsproduktes, das entweder zerfällt oder durch Stoß stabilisiert wird, kann durch Druck- und Phaseneffekte bestätigt werden: Die Ausbeute an CH_2TX steigt mit zunehmendem Druck und ist in der flüssigen Phase am größten.

Innerhalb der Reihe $\text{CH}_3\text{X}, \text{C}_2\text{H}_5\text{X}, \text{n-C}_3\text{H}_7\text{X}$ beobachtet man wie bei den Kohlenwasserstoffen eine deutliche Abnahme der H-Substitutionsausbeute pro C-H-Bindung, ein Befund, der sich teilweise mit Hilfe des „impact“-Modells auf sterische Effekte zurückführen läßt [1].

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Stöcklin und Dr. R. Cipollini
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich
und Institut für Kernchemie der Universität Köln
517 Jülich, Postfach 365

[1] Übersicht: R. Wolfgang in G. Porter: Progress in Reaction Kinetics. Bd. 3, Pergamon Press, London 1965.