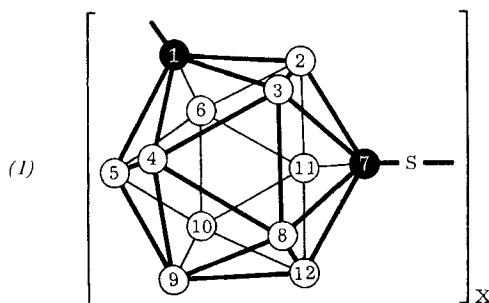


difunktionellen  $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$  oder einfach durch Erhitzen in Alkohol. Eigenschaften der Polysulfide: mikrokristallin,  $x \approx 30$ ,  $F_p = 219\text{--}222^\circ\text{C}$ ; Eigenschaften der Polydisulfide:  $x \approx 8$ ,  $F_p = 307\text{--}310^\circ\text{C}$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

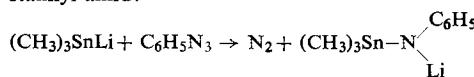
Außer diesen Polymeren wurde u.a. das interessante Bis(sulfonylchlorid),  $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ , dargestellt. Eigenschaften: farblose Kristalle,  $F_p = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ .



### Über die Reaktion von Aziden mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schumann (Vortr.) und S. Ronecker<sup>[\*]</sup>

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



Durch IR-spektroskopische Messungen kann die intermediaire 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 Trimethylstannyli-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  $-78^\circ\text{C}$  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(trimethylstannyli)amin gewonnen werden.

Organometallazide wie Trimethylsilyl-, Trimethylgermanyli-, Trimethylstannyli- 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<sup>[\*]</sup>

Mit einer am Mainzer Reaktor installierten schnellen Rohrpostanlage 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 Ammoniummolybdato- 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 Lösungsmittelextraktion in Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure auf Polytrifluormonochloräthylen-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.  $^{140}\text{J}$  mit  $\tau_{1/2} = 0,8$  sec.

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

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

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 Neutronenemissionswahrscheinlichkeiten: 2,2 % (für  $^{87}\text{Br}$ ), 4,0 % ( $^{88}\text{Br}$ ), 7,7 % ( $^{89}\text{Br}$ ), 12 % ( $^{90}\text{Br}$ ), 5,1 % ( $^{137}\text{J}$ ), 2,8 % ( $^{138}\text{J}$ ), 6,4 % ( $^{139}\text{J}$ ),  $\approx 13\%$  ( $^{140}\text{J}$ ) und 1,6 % ( $^{93}\text{Rb}$ ).

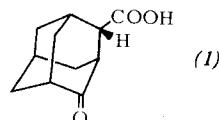
[\*] Dipl.-Chem. H.-D. Schüssler, Dipl.-Chem. W. Grimm und Prof. Dr. G. Herrmann  
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie  
der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

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

### Synthese und Circulardichroismus optisch aktiver Adamantanderivate

Von G. Snatzke (Vortr.), G. Eckhardt und B. Ehrig<sup>[\*]</sup>

Aus 4,8-Dioxo-adamantan-2-carbonsäure wurde mit Cinchonin das rechtsdrehende, mit Cinchonidin das linksdrehende Enantiomere dargestellt. Partielle Reduktion einer Ketogruppe mit  $\text{NaBH}_4$ , 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 Diethioketalisierung 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  $\text{LiCl}$  in DMF, gegen Fluor mit  $\text{AgF}$  in Chlorbenzol, und gegen Azid mit  $\text{NaN}_3$  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  $\text{LiAlH}_4$  in Methyl umgewandelt werden.

Der Circulardichroismus des „äquatorialen“  $\beta$ -Methyl-adamantanons ist relativ stark vom Lösungsmittel abhängig, obwohl das Molekül starr ist. So betragen die reduzierten Rotorstärken in Cyclohexan, Dioxan und Äthanol 1,76, 2,23 bzw. 2,52 Biot, was nach Weigang auf den unterschiedlichen Brechungsindizes der Lösungsmittel beruht. Während die Adamantanone mit „äquatorialem“ COOR oder Brom die Oktantenregel befolgen, zeigen die axialen Epimeren ein „Antikontanten“-Verhalten. Damit wird z.B. erklärlich, warum  $5,6\beta$ -Dibrom- $5\alpha$ -cholestan-3-on entgegen der Oktantenregel einen negativen Cotton-Effekt liefert, was früher auf eine Wannenform des Ringes A zurückgeführt werden mußte. Der Circulardichroismus der  $\beta$ -„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  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{ZnO}$  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:  $\text{NiO}$ : Dunkel,  $< 200^\circ\text{C}$  40,0,  $> 250^\circ\text{C}$  21,0, Licht 10,0.  $\text{NiO}/\text{Ag}$ : Dunkel,  $< 280^\circ\text{C}$  80,0,  $> 300^\circ\text{C}$  11,4, Licht 15,4.  $\text{ZnO}$ : Dunkel,  $> 400^\circ\text{C}$  41,0, Licht 16,6.  $\text{ZnO}/\text{Ag}$ : Dunkel,  $> 370^\circ\text{C}$  18,0, Licht 41,0.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Dunkel,  $> 150^\circ\text{C}$  18,8, Licht 8,8.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ : Dunkel,  $> 150^\circ\text{C}$  7,0, Licht 3,0. Ag: Dunkel,  $> 300^\circ\text{C}$  14,6, Licht 6,25.

Alle Veränderungen der Aktivierungsenergie durch Silberträger und Belichtung können durch Änderungen des Abstandes zwischen Fermiplateau und Valenzband ( $E_F - E_C$ ) 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  $\text{NiO}$  und  $\text{ZnO}$ . Die im Oxid entstehende Raumladungsrandschicht erstreckt sich über die gesamte Oxidschicht wegen deren geringer Dicke. Die Aktivierungsenergie am p-leitenden  $\text{NiO}/\text{Ag}$  wird erhöht entsprechend einer Zunahme von  $(E_F - E_C)$ , die am n-leitenden  $\text{ZnO}/\text{Ag}$  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.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $\text{NiO}$  mit und ohne Ag-Träger zeigen die Proportionalität zwischen  $(E_F - E_C)$  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

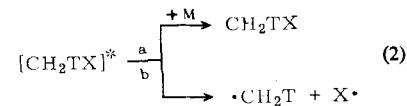
Von G. Stöcklin (Vortr.) und R. Cipollini [\*]

„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 [R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ; X = F, Cl, OH,  $\text{NH}_2$ , SH] in situ erzeugt. Die Reaktionsprodukte wurden radiogaschromatographisch bestimmt.

Vergleichende Untersuchungen an binären, Radikalfänger enthaltenden  $\text{CH}_3\text{X}$ -Systemen zeigen einen ausgeprägten Anstieg der radiochemischen Ausbeute des H-Substitutionsproduktes  $\text{CH}_2\text{TX}$  mit zunehmender C-X-Bindungsenergie [ $\text{C-SH} < \text{C-NH}_2 < \text{C-Cl} < \text{C-OH} < \text{C-F}$ ]. 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  $\text{CH}_2\text{T}$ -Radikal als  $\text{CH}_2\text{TJ}$  abgesangen 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  $\text{CH}_2\text{TX}$  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.