

Die Carboxygruppe der „äquatorialen“ Ketocarbonsäure wurde nach Katalisierung 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 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- 5α -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, $< 200^\circ\text{C}$ 40,0, $> 250^\circ\text{C}$ 21,0, Licht 10,0. NiO/Ag : Dunkel, $< 280^\circ\text{C}$ 80,0, $> 300^\circ\text{C}$ 11,4, Licht 15,4. ZnO : Dunkel, $> 400^\circ\text{C}$ 41,0, Licht 16,6. ZnO/Ag : Dunkel, $> 370^\circ\text{C}$ 18,0, Licht 41,0. Co_3O_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 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 $(E_F - E_C)$, 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 $(E_F - E_C)$ 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

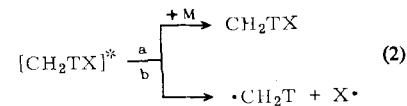
Von G. Stöcklin (Vortr.) und R. Cipollini [*]

„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 = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; X = F, Cl, OH, NH_2 , 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 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 CH_2TX steigt mit zunehmendem Druck und ist in der flüssigen Phase am größten.

Innerhalb der Reihe CH_3X , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{X}$ 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.