

zu studieren oder gleichzeitig andere Messungen durchzuführen, die thermodynamische Größen liefern.

So zeigt sich am Beispiel des Systems Ni/CO, daß die dort als Folge der Adsorption beobachtbare Widerstandserhöhung nicht, wie früher angenommen wurde, lediglich durch eine Änderung der Elektronenkonzentration oder durch eine Abnahme der effektiven Schichtdicke durch oberflächliche Verbindungsbindung gedeutet werden kann. Berücksichtigt man jedoch, daß als Folge der Änderung der Zahl der freien Elektronen sich auch ihre mittlere freie Weglänge ändern muß, so läßt sich die gemessene Schichtdickenabhängigkeit der Widerstandserhöhung quantitativ richtig wiedergeben.

Aussagen über die verschiedenen, in einem System nebeneinander vorliegenden Spezies eines Adsorpts lassen sich gewinnen, wenn man Messungen des elektrischen Widerstandes, des Elektronenaustrittspotentials und der differentiellen Adsorptionswärme kombiniert und möglichst noch die Temperaturabhängigkeit untersucht. So konnte gezeigt werden, daß im System Ni/H<sub>2</sub> bei Gleichgewichtsdrucken <10<sup>-4</sup> Torr bei 273 K kein molekular adsorbiert Wasserstoff (wie bei 77 K) vorliegt, daß aber mit einer zweiten atomar sorbierten Spezies zu rechnen ist.

[GDCh-Ortsverband Hamburg,  
am 3. November 1967]

[VB 129]

## Adsorptionskalorimetrie

Von S. Černý<sup>[\*]</sup>

Das Maß für die Stärke der Bindung von adsorbierten Partikeln auf festen Oberflächen ist die Dissoziationsenergie der Bindung. Die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie ist jedoch schwierig, und darum wird gewöhnlich die Adsorptionsenergie, d.h. die Adsorptionswärme gemessen. Die Beziehung zwischen Bindungsenergie und Adsorptionsenergie ist eng aber nicht ganz einfach, da zum gesamten Energieeffekt nicht nur die Dissoziationsenergien der sich bildenden und spaltenden Bindungen beitragen, sondern auch die Änderungen der Freiheitsgrade des Systems und besonders die eventuelle Umgruppierung der Oberflächenatome des Adsorbens. Die Größe der Adsorptionswärme und ihre Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung ist für das Studium der Chemisorption und der heterogenen Katalyse äußerst wichtig. Dennoch gibt es wenig zuverlässige Daten von Adsorptionswärmen – einmal wegen dem zumeist unzureichend definierten kristallographischen Zustand der Oberfläche sowie ungenügender Angabe ihrer Kontamination, zum anderen liegt es an der Wärmebestimmung selbst.

Adsorptionswärmen können indirekt oder direkt gemessen werden. Die indirekten Methoden werten entweder Gleichgewichtsdaten (Adsorptionsisothermen, Retentionszeiten in der Gaschromatographie) oder kinetische Daten (thermische Desorption, Feldemissionsmikroskop) aus. Direkte, d.h. kalorimetrische Bestimmungen der Adsorptionswärme werden in adiabatisch, isotherm oder diatherm arbeitenden Kalorimetern ausgeführt. Die ersten beiden Kalorimetertypen werden nur für pulvelförmige Adsorbentien verwendet, Diatherm-Kalorimeter auch für Filme und Fäden.

Bei kleinen Temperaturdifferenzen wird der Wärmeübergang (durch Leitung oder durch Strahlung) zwischen Kalorimeter und Außenmantel durch das Newtonsche Gesetz beschrieben. In ausreichender Näherung gilt für alle diatherm arbeitenden Kalorimeter die einfache Tiansche Formel. Wenn die explizite Gleichung für die Kinetik des Adsorptionsvorganges zur Verfügung steht, kann eine Gleichung für den Zeitverlauf des Meßinstrumentausschlags eingeführt werden, welche zur Ermittlung der Adsorptionswärme wie auch für die Modellierung der kalorimetrischen Kurven in einem Analog-

rechner geeignet ist. Die Analogmodellierung bringt wertvolle Informationen über die Rolle der einzelnen Parameter des Kalorimeters und der kinetischen Parameter des Adsorptionsvorganges.

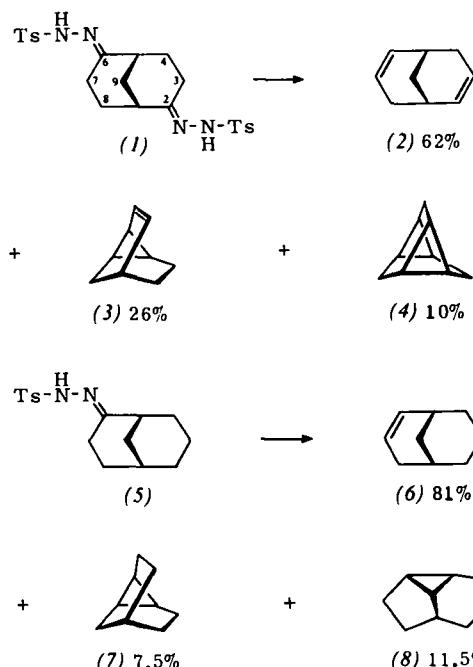
[GDCh-Ortsverband Hamburg,  
am 17. November 1967]

[VB 130]

## Asterane

Von H. Musso<sup>[\*]</sup>

Die Zersetzung des Bistosylhydrazons (1) mit Natriumglykolat in Glykol liefert als Hauptprodukt das 2,6-Dien (2), daneben den Tricyclus (3) und Triasteran (4); eine Einschiebung zur 9- oder von der 2- zur 4-Stellung in (1) wird dabei nicht beobachtet<sup>[1]</sup>. Bei der analogen Reaktion des Monoketonederivates (5) isolierte dagegen H. Klusacek neben (6) und (7) auch Tricyclo[4.3.0.2.9]nonan (8), das zu Bicyclo[3.3.1]nonan und Perhydroindan hydriert werden kann.



Eine neue Synthese des Triasterans (4) geht von dem durch Dienreaktion leicht zugänglichen 3-Cyclohexen-carbonsäureester aus, der mit Acetonitril zu (9) kondensiert wird. Schutz der Carbonylgruppe, Hydrid-Reduktion des Nitrils zum Amin und Spaltung des daraus gebildeten Nitroso-alkyl-harnstoffs führen zur Diazoverbindung (10), die sich mit Kupferpulver in Cyclohexan zum geschützten tricyclischen Keton (11) und zwei weiteren Produkten zersetzt. Das aus (11) erhältliche Keton liefert ein Tosylhydrazon (12), welches wieder mit Natriumglykolat/Glykol in ein Gemisch (6:4) aus (3) und (4) zerfällt (H. Klusacek).

Nach Versuchen von U. Biethan ist der aus Triasteran mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellte Alkohol (13) wenig beständig. Im kristallinen Zustand und in Pentan über Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> geht (13) in guten Ausbeuten in den Äther (17) über, in Wasser bei 50 °C glatt in den umgelagerten Alkohol (16).

Mit starken Basen verliert das Carboniumion (14) → (15) ein Proton zum Dien (18)<sup>[2]</sup>, das mit Tetracyanoäthylen in

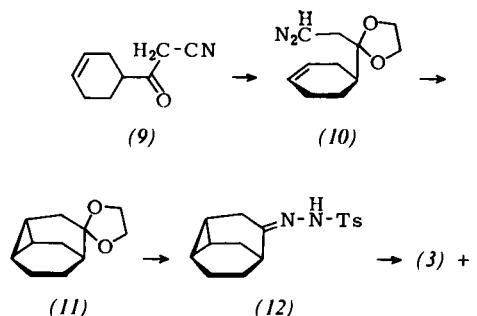
[\*] Prof. Dr. H. Musso

Abteilung für Chemie der Universität Bochum und  
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg  
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

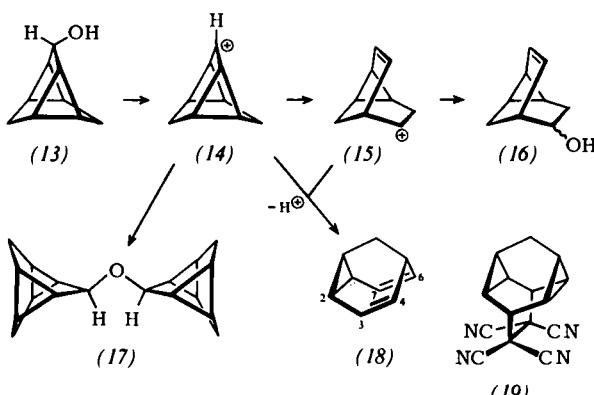
[1] H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

[2] U. Biethan, H. Klusacek u. H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 176 (1967).

[\*] Dr. S. Černý  
Institut für Physikalische Chemie  
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
Praha 2, Máchova 7 (CSSR)



Benzol bei 20 °C zum Homo-Diels-Alder-Addukt (19) reagiert. Das NMR-Spektrum beweist die Konstitution (19) und widerlegt eindeutig Strukturen, die durch Addition in 4,6- oder 2,6-Stellung entstanden wären.



[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls,  
am 8. November 1967]

[VB 124]

## Rhenium(VII)-oxid und „Perrheniumsäure“

Von B. Krebs<sup>(\*)</sup>

Struktur und Koordinationsverhältnisse des festen  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und der festen „Perrheniumsäure“ waren bisher unbekannt. Versuche, die Konstitution aufgrund von Spektren und thermodynamischen Daten vorauszusagen, führten nicht zu eindeutigen Resultaten. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten nun die vollständigen Strukturen der beiden Verbindungen aufgeklärt werden; im Fall der „Perrheniumsäure“ ergab sich damit gleichzeitig die bisher unbekannte analytische Zusammensetzung. Beide Strukturen sind durch ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse gekennzeichnet. Es liegen nebeneinander weitgehend kovalent gebundene  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder und  $\text{ReO}_4$ -Tetraeder vor.

Dirheniumheptoxid kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$  ( $D_2^4$ ) mit  $a = 12,508$ ,  $b = 15,196$ ,  $c = 5,448$  Å,  $Z = 8$  und stellt einen neuen Strukturtyp dar, der kaum direkte Beziehungen zu anderen Oxidstrukturen hat<sup>[1]</sup>. Ketten von über Ecken verknüpften  $\text{ReO}_6$ -Oktaedern sind so über Ecken durch  $\text{ReO}_4$ -Tetraeder verbunden, daß ein polymeres Doppelschichtengitter entsteht. Die Doppelschicht kann als Anordnung von Ringen von vier über Ecken verbundenen Polyedern ( $\text{O}-\text{T}-\text{O}-\text{T}$ ) beschrieben werden, die ihrerseits über Oktaederecken verknüpft sind. Die Bindungsabstände in den Tetraedern liegen zwischen 1,68 und 1,81 Å, wobei die endständigen Bindungen entsprechend ihrem höheren Bindungsgrad kürzer sind als die Brückenabstände. Die Oktaeder sind stark verzerrt: Re ist parallel zu einer dreizähligen Oktaeder-

achse aus dem Zentrum verschoben (drei Re–O-Abstände zwischen 2,06 und 2,16, die restlichen drei zwischen 1,65 und 1,75 Å).

$\text{Re}_2\text{O}_7$  bildet damit einen Übergang zwischen den Strukturen der stärker ionischen Oxide  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  (verzerrt oktaedrische Sechserkoordination) und der Molekülstruktur von  $\text{RuO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  (tetraedrische Viererkoordination). Der Mechanismus der Verdampfung des Oxids unter Bildung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Molekülen mit tetraedrischer Koordination läßt sich aus der Struktur zwanglos ableiten.

Feste „Perrheniumsäure“ (sie kann aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden) hat eine Molekülstruktur, in der ebenfalls verzerrte  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder neben  $\text{ReO}_4$ -Tetraedern vorliegen (in dem zweikernigen Molekül ist ein Oktaeder über eine Ecke mit einem Tetraeder verknüpft)<sup>[2]</sup>. Die Tatsache, daß zwei der endständigen Re–O-Bindungen im Oktaeder mit 2,21 Å sehr viel länger sind als alle anderen (Oktaeder: endständig 1,73–1,76 Å; Brücke 2,10 und 1,80 Å; Tetraeder: endständig 1,73–1,77 Å), läßt in Übereinstimmung mit dem Breitlinien-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und dem IR-Spektrum die Formulierung der Verbindung als Dirheniumdihydratoheptoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$  mit dreibindigem Sauerstoff im  $\text{H}_2\text{O}$  als richtig erscheinen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,  
am 14. Dezember 1967]

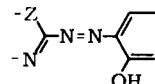
[VB 132]

[2] H. Beyer, O. Glemser u. B. Krebs, Angew. Chem. 80, 286 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

## Heterocyclische Azofarbstoffe in der Komplexechemie und in der analytischen Chemie

Von L. Sommer<sup>[\*]</sup>

Seit mehreren Jahren werden Azofarbstoffe als empfindliche Reagentien in der analytischen Chemie (z.B. zur Spurenanalyse und spektralphotometrischen Metallbestimmung sowie als Metallindikatoren bei chelatometrischen Titrationen) angewendet. Eine besondere Stellung haben N-heterocyclische Azofarbstoffe mit der charakteristischen Donator-Gruppierung



erobert. Die Farbstoffe von Pyridin, Thiazol, Triazol und Tetrazol bilden allgemein rote oder rotorange Metallchelate, die Derivate von *p*-Kresol, *p*-Methoxy-phenol und Chromotropsäure blaue oder grüne Metallchelate, die mehr oder weniger in Wasser löslich sind. Metallionen mit leeren und ganz oder zum Teil gefüllten d-Orbitalen sind besonders reaktionsfähig. Die analytisch wertvollsten Reaktionen der heterocyclischen Azofarbstoffe sind jene mit den Ionen von  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sc}$ , Lanthaniden,  $\text{Ti}^{IV}$ ,  $\text{V}^{IV}$ ,  $\text{Nb}^{V}$ ,  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Co}^{II}$ ,  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ti}^{III}$ ,  $\text{Pb}^{II}$  sowie  $\text{UO}_2^{2+}$ . Keine analytische Bedeutung haben die Reaktionen von  $\text{Be}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}^{III}$ ,  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Mo}^{VI}$ ,  $\text{W}^{VI}$ , wenn keine zusätzlichen Donatorgruppen im Farbstoffmolekül anwesend sind.

Die Komplexbildung in Lösung wurde für 4-(2-Pyridinazo)-resorcin (PAR) und 4-(2-Thiazolazo)resorcin (TAR) eingehend untersucht und mit jener bei 1-(2-Pyridinazo)-2-naphthol (PAN) und seinem Thiazol-Analogon (TAN) verglichen.

PAR und TAR geben protonierte und „normale“ 1:1-Metallchelate in einem breiten pH-Bereich; bei  $\text{pH} \geq 5$  und in Lösungen mit einem Reagensüberschluß entstehen auch 1:2-Chelate, die aber mit  $\text{Cu}^{II}$  nur schwierig, mit Uranyl nicht gebildet werden.

[\*] Prof. Dr. L. Sommer  
Institut für analytische Chemie der Universität  
Brno, Kotlářská 2 (CSSR)

[\*] Dr. B. Krebs  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9  
[1] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun., im Druck.