

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/H₂ bei Gleichgewichtsdrucken <10⁻⁴ 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. Černý¹⁾

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-

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

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

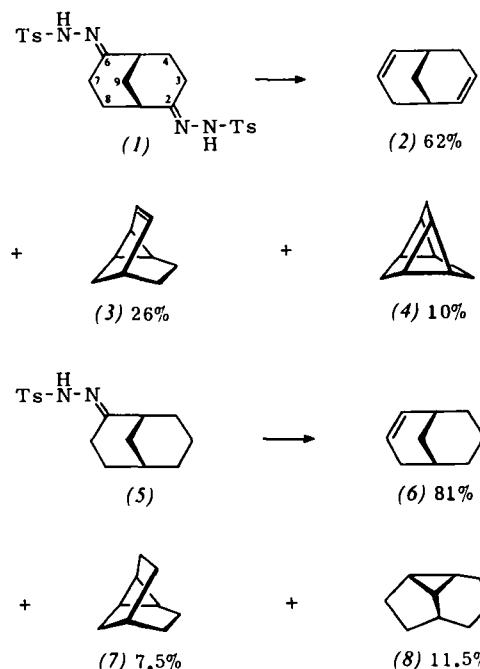
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 17. November 1967]

[VB 130]

Asterane

Von H. Musso¹⁾

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^[1]. 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 LiAlH₄ dargestellte Alkohol (13) wenig beständig. Im kristallinen Zustand und in Pentan über Mg(ClO₄)₂ 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)^[2], das mit Tetracyanoäthylen in

[1] Prof. Dr. H. Musso

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

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

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