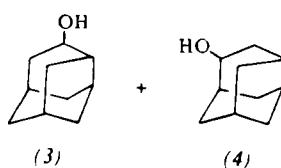
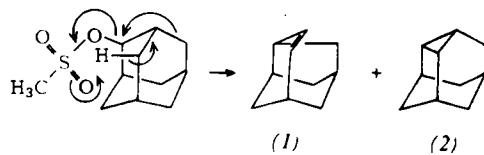


Protoadamanten (1) und 2,4-Cycloadamantan (2) lassen sich nach *J. Boyd* und *K. H. Overton* auf einfache Weise durch Pyrolyse von 2-Adamantylmethansulfonat an Na_2CO_3 -beschichteter Glaswolle bei $520^\circ\text{C}/0.5\text{--}0.7\text{ Torr}$ Helium als 2:3-Gemisch in 90- bis 95-proz. Ausbeute erhalten (Trennung an $\text{AgNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). Die Hydroborierung



von (1) mit B_2H_6 in THF bei 25°C gibt die vier isomeren Protoadamantanole (3) und (4) (jeweils mit α - und β -OH). Ihre Oxidation mit RuO_2 und NaJO_4 führt zu den Ketonen. / Chem. Commun. 1971, 211 / -Ma.

[Rd. 338]

Die Versprödung von Stählen durch Absorption von Wasserstoff untersuchten *C. D. Kim* und *B. E. Wilde* mit elektrochemischen Mitteln. Zur Bestimmung des stationären Bedeckungsgrades der Eisenoberfläche wird der adsorbierte Wasserstoff durch einen anodischen Stromimpuls rasch oxidiert. Mit einer Membran-Permeationsmethode lässt sich dann die Geschwindigkeit des Einbaus von adsorbiertem Wasserstoff in das Eisengitter messen: Auf der einen Seite der Membran wird eine stationäre Wasserstoff-Oberflächenkonzentration aufrechterhalten, auf der anderen Seite wird aller Wasserstoff sofort oxidiert. Der Bedeckungsgrad einer kathodisch polarisierten Eisenoberfläche betrug in $10^{-4}\text{ N NaOH} + 0.1\text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ zwischen 5 und 12% der Monoschicht (Stromdichte $10\text{--}300\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$). Die Permeationsmethode ergab dann für die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffabsorption in Eisen etwa 5 s^{-1} . Die verwendeten Stromdichten entsprechen Korrosionsgeschwindigkeiten von $0.1\text{--}4\text{ mm/Jahr}$. / J. Electrochem. Soc. 118, 202 (1971) / -Hz.

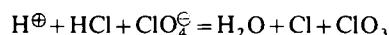
[Rd 329]

Die Kinetik der Zersetzung wäßriger Perchlorsäure studierten *M. P. Henderson*, *V. I. Miasek* und *T. W. Swaddle* bei $295\text{--}322^\circ\text{C}$ in dem bei elektrochemischen Untersuchungen häufig benutzten Konzentrationsbereich $1.1\text{--}6.6\text{ mol/l}$. Die Bruttoreaktion ist



Mit Cl_2 stehen Cl^\ominus und HOCl im Gleichgewicht. Die Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeit geht mit der 3.5-ten Potenz der HClO_4 -Konzentration; die Geschwindigkeitskonstante beträgt $3.1 \cdot 10^{-7} \text{ l}^{2.5} \text{ mol}^{-2.5} \text{ s}^{-1}$ bei 300°C und die Bruttoaktivierungsenergie 84 kcal mol^{-1} . Die Reaktion wird durch ihr Produkt Cl^\ominus beschleunigt, durch HSO_4^\ominus schwach gehemmt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Zersetzung wird die Reaktion

$2 \text{ HClO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4 + \text{ClO}_3$ angenommen; ClO_4 und ClO_3 zerfallen rasch, letztlich zu Cl_2 und O_2 . Die Reaktionsbeschleunigung durch Cl^\ominus wird durch die Konkurrenzreaktion



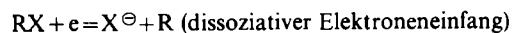
erklärt. Bei Verwendung als Inert-Elektrolyt kann die Zersetzung von HClO_4 (1 mol/l) bei 250°C oder von 0.2 mol/l bei 300°C außer Betracht bleiben, wenn die Versuche nicht länger als einen Tag dauern. / Can. J. Chem. 49, 317 (1971) / -Hz.

[Rd 330]

Die Kinetik der Pyrolyse von Disilan untersuchten *M. Bowrey* und *J. H. Purnell* bei $283\text{--}340^\circ\text{C}$ und Anfangsdrucken von 23 bis 100 Torr. Die gaschromatographische Analyse der Produkte ergab, daß zu Beginn der Reaktion nur Mono- und Trisilan entstehen. Später bilden sich auch die isomeren Tetrasilane, das feste $(\text{SiH}_2)_n$ und Wasserstoff. Eine genaue Prüfung der Versuchsergebnisse zeigt, daß intermediär keine SiH_3 -Radikale vorkommen, sondern daß die reaktionsfähige Zwischenstufe Silen SiH_2 (vermutlich in einem gewinkelten Singulettzustand) ist. SiH_2 kann sich nicht in Si—Si-Bindungen einschieben und — wie Copyrolysen mit den methylierten Monosilanen zeigten — auch nicht in C—H- oder C—Si-Bindungen, sondern nur in Si—H-Bindungen. Die praktisch temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten dieser Insertionsreaktionen konnten für mehrere geradkettige, verzweigte und methylierte Silane berechnet werden. Die Bildungswärme von Silen beträgt bei 298°K 247.5 kJ mol^{-1} . / Proc. Roy. Soc. A 321, 341 (1971) / -Hz.

[Rd 331]

Eine neue vielseitige Methode zur Bestimmung der Elektronenaffinitäten von Molekülen entwickelten *J. J. de Corpo* und *J. L. Franklin*. Dabei werden in einem Massenspektrometer sowohl das Aufturppotential als auch die mittlere Translationsenergie negativer Ionen gemessen, die durch Reaktionen vom Typ



entstanden sind. Kennt man die Bildungswärmen der Reaktionspartner, so lassen sich aus den Messungen die (adiabatischen) Elektronenaffinitäten berechnen. Die Methode wurde auf die Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Halogenmoleküle angewandt, die gemäß obiger Gleichung aus den Kohlenstofftetrahalogeniden erzeugt wurden. Es ergaben sich Werte zwischen 2.5 und 2.9 eV; ein Trend in der Reihe F_2 bis J_2 ließ sich nicht erkennen. / J. Chem. Phys. 54, 1885 (1971) / -Hz.

[Rd 332]

Atomaren Wasserstoff in UV-bestrahlten sauren wäßrigen Indol- und 3-(β -Hydroxyäthyl)indol-Lösungen konnte *J. Feitelson* durch Reaktion mit Isopropanol nachweisen: Es entsteht molekularer Wasserstoff, und das Hydroxyisopropyl-Radikal disproportioniert zu Isopropanol und Aceton. Bekannt ist, daß der angeregte Singulettzustand von Indol solvatisierte Elektronen in die Lösung entläßt und daß Protonen die Fluoreszenz von Indol löschen. Die pH-Abhängigkeit und der Sauerstoffeinfluß auf die