

Die in Abb. 1 wiedergegebenen dynamischen NMR-Spektren von (2) resultieren aus dem raschen, gleichzeitigen Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare H(10)/H(11), H(9)/H(12) und H(6)/H(8), was nur durch wechselseitige Umlagerung der Enantiomere A und B erreicht werden kann. Erwartungsgemäß bleiben dabei die den Protonen H(1), H(2), H(3) und H(7) zugeordneten Signale weitgehend unverändert.

Durch Temperaturerhöhung wird im NMR-Spektrum von (2) Koaleszenz von H(10) mit H(11) erreicht (Abb. 1). Da Koaleszenz von H(9) mit H(12) und H(6) mit H(8) erst oberhalb der Zersetzungstemperatur von (2) zu erwarten

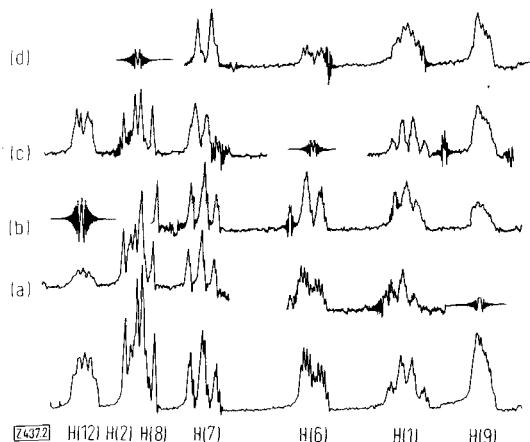


Abb. 2. Doppelresonanz-Relaxationsexperimente an den Protonenpaaren H(9)/H(12) (a, b) und H(6)/H(8) (c, d) von (2). Metastabile C₆D₆-Lösung bei -6 °C; 100 MHz.

ist, wurde der Austausch der magnetischen Umgebungen dieser Protonenpaare durch die von *Forsén* und *Hoffman* entwickelte Doppelresonanz-Relaxations-Methode^[10] nachgewiesen (Abb. 2).

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von (CH)_n-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 190 (1971).

[2] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188 (1971).

[3] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 189 (1971).

[4] Die Gerüstumlagerung, die zu dieser Verbindung führt, wird an anderer Stelle diskutiert werden.

[5] M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4236 (1967).

[6] Absolute Kopplungskonstanten.

[7] Beim Diferracyclohexadienthion C₄H₄SFe₂(CO)₆ ist J = 9.0 Hz (R. Aumann, unveröffentlicht). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von H-2 und H-3 stimmen mit den bei C₂H₃Fe₂(CO)₆SR beobachteten Werten [13] sehr gut überein.

[8] Ich danke Herrn Dr. B. Hentschel, Münster, für die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums.

[9] A. A. Hock u. O. S. Mills, Proc. Chem. Soc. 1958, 223; Acta Crystallogr. 14, 139 (1961); E. Weiss, W. Hübel u. R. Merenyi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962); M. van Meersche, P. Piret, J. Meunier-Piret u. Y. Degreve, Bull. Soc. Chim. Belges 73, 824 (1964).

[10] S. Forsén u. R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963).

[11] Da unser NMR-Spektrometer mit einem Feld-Frequenz-Lock-System ausgestattet ist, führten wir im Gegensatz zu *Forsén* und *Hoffman* die Messungen in HA-Mode durch und benutzten einen extern an das Spektrometer angeschlossenen XY-Schreiber mit automatischem Papierzuschub zur Bestimmung der Intensitätsänderung von H(12) bei „Sättigung“ von H(9).

[12] Unabhängig von dieser Messung wurde $\Delta G^* = 16.0 \text{ kcal/mol}$ aus der Koaleszenztemperatur des Protonenpaares H(10)/H(11) bestimmt.

[13] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3600 (1961).

Wie aus Abb. 2 (a) ersichtlich, führt „Sättigung“ von H(9) durch ein starkes elektromagnetisches Feld zu einer Intensitätsabnahme (partiellen „Sättigung“) des mit H(9) „austauschenden“ Protons H(12). Umgekehrt wird eine Intensitätsabnahme von H(9) durch „Sättigung“ von H(12) erreicht [Abb. 2 (b)]. Ähnliche Effekte lassen sich am Protonenpaar H(6)/H(8) nachweisen [Abb. 2 (c) und (d)]. Die Intensitätsabnahme führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage durch Austauschgeschwindigkeit und Spin-Gitter-Relaxation bestimmt ist^[10]. Aus quantitativen Messungen der Gleichgewichtseinstellungen^[11] am Protonenpaar H(9)/H(12) zwischen -12.5 und +12.0 °C wurden folgende Eyring-Parameter für die Racemisierung von (2) berechnet:

$$\begin{aligned}\Delta H^* &= 10.4 \pm 1 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^* &= -18.5 \pm 3 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol} \\ \Delta G^* &= 16.2 \text{ kcal/mol} [12]\end{aligned}$$

Eingegangen am 7. April 1971 [Z 437]

Desorptionsspektren des Adsorptionssystems Eisen/Stickstoff^[1]

Von Gerd Wedler und Dieter Borgmann^[*]

Nachdem in den letzten Jahren die Diskussion über den Mechanismus der Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren durch die Arbeiten von *Brill*, *Ruch* et al.^[2-4] und *Schmidt*^[5] erneut entfacht wurde, kommt Untersuchungen über den Adsorptionszustand des Stickstoffs an sehr reinen Eisenoberflächen, wie sie durch Aufdampfen im Ultra-hochvakuum hergestellt werden können, besonderes Interesse zu. Zur Charakterisierung der Adsorptionszustände bieten sich bei solchen Systemen Messungen des Oberflächenpotentials und die Aufnahme von Desorptionspektren an^[6]. Letztere erhält man, wenn man das Adsorbens bei tiefer Temperatur mit Gasen belegt und in Abhängigkeit von der Temperatur den Druck registriert, der unter ständigem Abpumpen der Gase beim Aufheizen des Adsorptionssystems über dem Adsorbens herrscht. Je nach der Bindungsfestigkeit im Adsorbat tritt bei niedrigerer oder höherer Temperatur eine Desorption des Adsorpts ein, die sich in einem kurzweligen Druckmaximum zu erkennen gibt. Um das desorbierte Gas auch qualitativ zu analysieren, verwendet man für die Druckmessung keine Ionisationsmanometer, sondern ein Quadrupolmassenspektrometer^[7].

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Desorption von Stickstoff, der bei 77 K an einem etwa 90 Å dicken, bei 77 K unter $2 \cdot 10^{-10}$ Torr aufgedampften und bei 400 K getemperten Eisenfilm adsorbiert worden war. Der Stickstoff war in der Apparatur durch thermische Zersetzung vorher ausgeheizten Natriumazids hergestellt worden. Eine massenspektrometrische Analyse hatte keine nachweisbaren Verunreinigungen ergeben. Als Parameter dient in Abb. 1 die Belegung Θ . Sie wird bezogen auf die monomolekulare Belegung ($\Theta = 1$), die bei 77 K im Adsorptionssystem Eisen/Stickstoff nur unter einem Gleichgewichtsdruck $P > 10^{-4}$ Torr erreicht werden kann und $7.5 \cdot 10^{14}$ Molekülen N₂/cm² geometrischer Oberfläche entspricht.

Wird der Eisenfilm nur bis $\Theta = 0.013$ mit Stickstoff belegt (Kurve 1), so setzt die Desorption oberhalb 170 K ein,

[*] Prof. Dr. G. Wedler und Dipl.-Chem. D. Borgmann
Institut für Physikalische Chemie II der Universität
852 Erlangen, Fahrstraße 17

und es bildet sich ein Desorptionsmaximum bei 265°K. Mit zunehmender Belegung (Kurve 2: $\Theta=0.024$; Kurve 3: $\Theta=0.05$) verschiebt es sich zu niedrigeren Temperaturen (200°K). Das bedeutet, daß für den Adsorptionszustand, der durch dieses Maximum charakterisiert wird, die Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorpt mit zunehmender Belegung abnimmt.

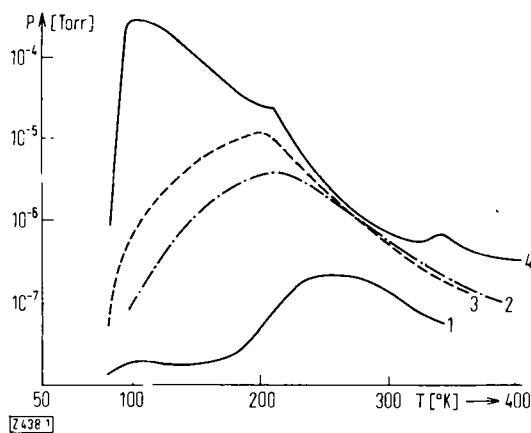


Abb. 1. Desorptionsspektren des Systems Eisen/Stickstoff. Kurve 1: $\Theta=0.013$; Kurve 2: $\Theta=0.024$; Kurve 3: $\Theta=0.05$; Kurve 4: $\Theta=0.5$.

Bereits bei $\Theta=0.05$ zeichnet sich auf der linken Flanke des Desorptionsmaximums eine Schulter ab, die einem anderen Adsorptionszustand des Stickstoffs zuzuschreiben ist. Mit weiter zunehmender Belegung überwiegt schließlich dieser Zustand. Bei $\Theta=0.5$ (Kurve 4) ist sein Desorptionsmaximum unmittelbar oberhalb 77°K stark ausgeprägt, die bei 200 bis 265°K desorbierende Spezies zeichnet sich dagegen nur noch als Schulter ab.

Neben diesen beiden Adsorptionszuständen kann man bei Belegungen $\Theta>0.1$ noch einen weiteren beobachten, der ein Desorptionsmaximum bei 330°K aufweist (Kurve 4). Obwohl es sich hier um den Zustand mit der stärksten Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt handelt, bildet er sich erst bei höherer Belegung in nachweisbarer Menge.

Wie aus der Höhe des Druckstoßes hervorgeht, übertreffen die Moleküle, deren Adsorptionszustand durch das Desorptionsmaximum zwischen 77 und 90°K charakterisiert ist, die anderen zahlenmäßig bei weitem. Außer diesen irreversibel gebundenen Molekülen führt auch die bei $\Theta>0.5$ bei 77°K auftretende reversible Adsorption zu diesem Zustand, wobei das Desorptionsmaximum zu noch tieferen Temperaturen verschoben wird. Diese Spezies adsorbierten Stickstoffs ist positiv polarisiert, wie aus der Erniedrigung des Elektronenaustrittspotentials des Eisens hervorgeht^[8].

Der Zustand mit dem Desorptionsmaximum zwischen 200 und 265°K tritt bei Belegungen $\Theta<0.05$ als einziger auf. Mit zunehmender Belegung wird er, wie aus der Konstanz der Höhe des Maximums hervorgeht, nicht weiter gebildet. Er kann also höchstens an 5% der gesamten Eisenoberfläche gebunden werden. Da er, wie Richter^[8] zeigen konnte, das Elektronenaustrittspotential erhöht, ist der in diesem Zustand vorliegende Stickstoff negativ polarisiert.

Noch seltener muß, wie aus der Höhe des Druckmaximums hervorgeht, der Zustand sein, der erst oberhalb $\Theta=0.1$ auftritt und dem Maximum bei 330°K zuzuordnen ist. Er kann nur an sehr wenigen Stellen der Oberfläche gebildet werden, und schon geringste Verunreinigungen verhindern

sein Auftreten. Aus der Tatsache, daß dieser am festesten gebundene Zustand erst bei höherer Belegung erscheint, folgt, daß er über einen Aktivierungsprozeß gebildet wird. Solche Beobachtungen machten Tompkins et al. auch bei der Stickstoffadsorption an anderen kubisch-raumzentrierten Metallen wie Titan und Molybdän^[9] oder Wolfram^[10].

Für die Ammoniaksynthese spielt der molekulare physisorbierte Stickstoff mit dem Desorptionsmaximum bei 77°K bis 90°K sicher keine entscheidende Rolle. Da die Spezies mit einem Desorptionsmaximum bei 330°K schon bei geringsten Verunreinigungen der Oberfläche nicht mehr zu beobachten ist, dürfte der im Hochvakuum zwischen 200 und 265°K desorbierende Stickstoff für Untersuchungen im Hinblick auf die Ammoniaksynthese am interessantesten sein.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z. 438]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.

[2] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] R. Brill, P. Jiru u. G. Schulz, Z. Phys. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

[4] R. Brill, J. Kurzidim u. E. Ruch, Angew. Chem. 83, 214 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 195 (1971).

[5] W. A. Schmidt, Angew. Chem. 80, 151 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 139 (1968).

[6] G. Wedler: Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

[7] G. Wedler, G. Fisch u. H. Papp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 186 (1970).

[8] U. Richter, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1963.

[9] D. A. King u. F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 64, 496 (1968).

[10] D. O. Hayward, D. A. King u. F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A 297, 305, 321 (1967).

Zwei neue Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichte^[**]

Von Harald Günther, Budi D. Tunggal, Manfred Regitz, Hans Scherer und Toni Keller^[*]

Wir haben kürzlich über die charakteristischen ^{13}C -NMR-Daten von Norcaradienen und Cycloheptatrienen berichtet^[1]. Durch weitere ^{13}C - und ^1H -NMR-Messungen konnte jetzt nachgewiesen werden, daß Äthyl-7-phenylcycloheptatrien-7-carboxylat (1b)^[2] und Dimethyl-7-phenylcycloheptatrien-7-phosphonat (2b)^[3] im valenztautomeren Gleichgewicht mit der entsprechenden Norcaradienform (1a) bzw. (2a) stehen, während Dimethyl-2,5-dichlor-7-phenylnorcaradien-7-phosphonat (3)^[2] innerhalb unserer Meßgenauigkeit einheitlich als Bicyclus vorliegt^[4].

Fourier-Transform- ^{13}C -Messungen ergaben, daß die Resonanzen für C(1) und C(6) in (1) und (2) bei deutlich höherem Feld gefunden werden als die der α -C-Atome im Cycloheptatrien^[1]. Gegenüber den entsprechenden Koh-

[*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. B. D. Tunggal
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

Prof. Dr. M. Regitz und Dr. H. Scherer
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

Ing. T. Keller
Bruker-Physik
75 Karlsruhe-Forchheim

[**] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 2. Mitteilung.
1. Mitteilung siehe [1]. Vortrag auf der 161. Tagung der American Chemical Society, Los Angeles, 28. März bis 2. April 1971.