

pyridine nitrogen on the hydrazide group of hydrazides of pyridine monocarboxylic acids.

Institute of Chemistry, Faculty of Medicine, Beograd, Yugoslavia

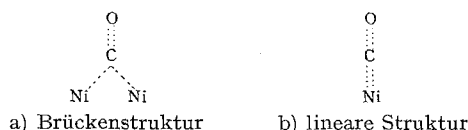
VELIMIR D. CANIĆ

Eingegangen am 18. August 1959

¹⁾ ALBERT, A.: *Experientia* [Basel] 9, 370 (1953). — ²⁾ ALBERT, A.: *Nature* [London] 177, 523 (1956). — ³⁾ CANIĆ, V.D.: *Bull. Soc. chim. Beograd* 20, 85 (1955). — ⁴⁾ LINDEGREN, C.R., u. C. NIEMANN: *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1504 (1949). — ⁵⁾ GREEN, R.W., u. H.K. TONG: *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 4896 (1956). — ⁶⁾ CANIĆ, V.D., u. R.D.J. DJORDJEVIĆ: *Bull. Soc. chim. Beograd* 22, 309 (1957).

Chemisorptionskomplexe von Kohlenmonoxyd an Nickel und Platin

Bei der Chemisorption von CO an Nickel fanden EISECHENS u. Mitarb.¹⁾ zwei charakteristische Absorptionsbanden im Infrarotspektrum des Adsorbats. Diese Banden wurden den Strukturen (a) bzw. (b) zugeordnet:



Beim Erhitzen verschwand zunächst der lineare Komplex, der demnach schwächer gebunden ist als Komplex (a). Andererseits fanden EISECHENS und PLISKIN²⁾ im Spektrum des Adsorbats von CO an Platinfilmen nur eine starke Bande, die auf Grund ihrer Lage einem linearen Komplex zugeordnet wurde.

Da es von Interesse ist, ob die beiden Strukturen sich auch mit Hilfe anderer Meßmethoden unterscheiden lassen, verfolgten wir die Adsorption von CO an aufgedampften Nickel- bzw. Platinfilmen im vibrierenden Kondensator nach MIGNOLET³⁾. Beim Aufdampfen der Filme lag der Druck bei 10^{-9} Torr. Als Referenzelektrode diente ein Kupferblech, das sich gegenüber CO erwiesenermaßen inert verhielt. Die Kontaktpotentiale wurden laufend registriert, während bei Zimmertemperatur CO durch eine Kapillare in den Kondensator strömte.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben, in denen das Oberflächenpotential v als Funktion der Zeit

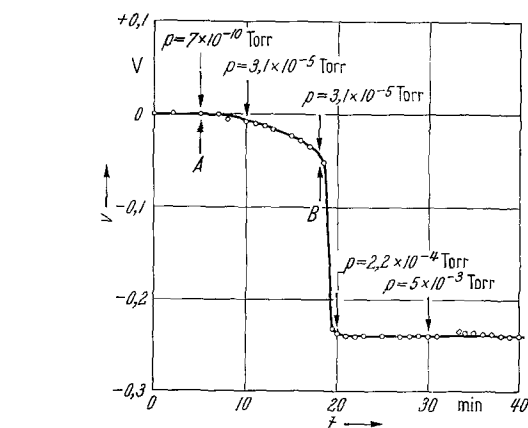


Fig. 1. Oberflächenpotential von CO an Nickel. A Gas durch enge Kapillare zugelassen; B weite Kapillare geöffnet

Die Ergebnisse zeigen, daß im Druckgebiet zwischen 10^{-10} und 10^{-3} Torr im Adsorbat von CO auf Nickel deutlich zwei Zustände unterschieden werden können. Am Platin ist dagegen nur ein deutlich ausgeprägter Adsorptionskomplex festzustellen. Die Zahl der unterscheidbaren Komplexe stimmt also für beide Metalle mit den Ergebnissen der Infrarot-Untersuchungen von EISECHENS c.s. überein. Es liegt demnach nahe, die Adsorptionskomplexe in der gleichen Weise wie bei EISECHENS den Strukturen (a) bzw. (b) zuzuordnen.

Um den Übergang von der Adsorptionsstruktur (a) über (b) bis zum gasförmigen Nickel-tetrakarbonyl vollständig zu verfolgen, erhöhten wir in einem weiteren Versuch den CO-Druck weiter bis auf 400 Torr, wo bereits eine beträchtliche Karbonylbildung thermodynamisch möglich ist. Tatsächlich zeigt die v/t -Kurve zwei weitere Extrema, die wahrscheinlich Vorläufen des Tetrakarbonyls entsprechen, bei denen also mehrere CO-Gruppen an ein Nickelatom gebunden sind. Allerdings ist die Interpretation in diesem Druckgebiet weniger sicher als bei niedrigen Drucken, da mögliche Verunreinigungen bei hohen CO-Drucken eher die Kühlfallen durchqueren und zum Film gelangen können als im Knudsen-Gebiet.

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell International Research Maatschappij N.V.)

G. J. H. DORGELO und W. M. H. SACHTLER

Eingegangen am 13. Juli 1959

¹⁾ EISECHENS, R.P., S.A. FRANCIS u. W.A. PLISKIN: *J. Physic. Chem.* 60, 194—201 (1956). — ²⁾ EISECHENS, R.P., u. W.A. PLISKIN: *Advances in Catalysis*, vol. X, p. 1—56. New York and London: Academic Press 1958. — ³⁾ MIGNOLET, J.C.P.: *Discuss. Faraday Soc.* 8, 326—331 (1950).

Bestimmung der Lichtzersetzungsgeschwindigkeit gelöster aromatischer Diazoverbindungen durch Messen des abgespaltenen Stickstoffs

Es wurde eine Methode erarbeitet, nach der in Lösung befindliche, lichtempfindliche aromatische Diazoverbindungen in einer Apparatur auf Diazogehalt und Lichtzersetzung untersucht werden können. Die Photolyse von Diazoverbindungen zur analytischen Bestimmung des Diazostickstoffs ist schon von SCHMIDT und MAIER¹⁾ mit Erfolg durchgeführt worden, während sie zur Ermittlung des zeitlichen Ablaufs der Lichtzersetzung von Diazolösungen bisher nicht verwendet wurde. Meistens stellt man den Zersetzungsgrad durch Kupplungstitration fest. Dazu ist aber die Kenntnis des geeigneten pH-Bereichs und der geeigneten Komponente unerlässlich. Diese müssen erst in Vorversuchen ermittelt werden.

Bei der volumetrischen Bestimmung kann jede Verbindung, die sich photolytisch zersetzen läßt, in gleicher Weise ohne Kenntnis irgendwelcher Besonderheiten analysiert und auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft werden. Zum Unterschied von der kolorimetrischen Messung ist sie auch dann brauchbar, wenn die Ausbelichtungsprodukte sich noch während des Versuchs verfärben. Wir konnten feststellen, daß die unter diesen Umständen kolorimetrisch erhaltenen Werte unbrauchbar waren. Die quantitative Untersuchung der mit zunehmender Zersetzung ansteigenden Durchlässigkeit der Diazolösung mit einer Thermosäule stößt auf weitere Schwierigkeiten, wenn äquivalente Mengen verschieden stark absorbierender Verbindungen nebeneinander untersucht werden sollen. Absorbiert nämlich eine Verbindung ungleich viel schwächer als andere, dann kann der sehr flachen und dementsprechend ungenauen Ausbelichtungskurve nur mit dem Einsatz höherer Konzentrationen an Diazoverbindung begegnet werden.

Beschreibung der Versuchsanordnung. Die etwa 1 cm tiefe und 3 cm im Radius messende Belichtungsküvette (K in Fig. 1) ist in einem Thermobehälter untergebracht, der von einem Thermostaten mit Wasser von konstanter Temperatur versorgt wird. Von dem von einer Quecksilberdampflampe (Hg) auf die Küvette strahlenden Licht wird durch eine Filterglasscheibe (F), die den Thermobehälter zur Lampe hin abschließt, nur der vorgesehene Wellenlängenbereich durchgelassen.

Der während der Lichteinwirkung abgespaltenene Diazostickstoff neigt dazu, sich im Wasser bis zur Übersättigung zu lösen. Nur durch andauerndes Rühren kann der frei gewordene Stickstoff stetig aus der Lösung entfernt und einer volumetrischen Messung zugänglich gemacht werden. Der Rührer darf nicht zu langsam laufen. Wir haben festgestellt, daß eine mittlere Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers ausreicht,

aufgetragen ist. Entsprechend der üblichen Definition sind negative Werte des Oberflächenpotentials gleichbedeutend mit einer Zunahme des Austrittspotentials des Films. Der Verlauf der Kurven (1) bzw. (2) wurde jeweils durch drei unabhängige Versuche verifiziert; die Zahlenwerte der Oberflächenpotentiale schwankten dabei um einige Prozent.

Fig. 2. Oberflächenpotential von CO an Platin. A und B wie in Fig. 1