

cyclopentadienyl groups are co-axial with the metal-metal link. A very plausible interpretation accounting satisfactorily for all FOURIER peaks for both compounds has recently been obtained in which each half of the molecule possesses three carbonyl groups and one cyclopentadienyl group disposed around the metal atom in very roughly tetrahedral directions, the axis of the cyclopentadienyl group approximately coinciding with the axis defined by the three carbonyls, but making an angle of roughly 120° with the metal-metal link instead of 180° as originally thought. Packing appears reasonably satisfactory. This interpretation seems to be consistent with the infra-red spectra^{1), 3)}, which show no significant bands in the bridging C—O stretching region and suggest that the three carbonyl groups on each metal atom are roughly similar in character.

We are very grateful to Professor WILKINSON of the Department of Chemistry, Harvard University, for arousing our interest in these compounds and providing us with specimens of them. We are also grateful to him and Doctor F. A. COTTON, and to Professor R. C. LORD of this Institute, for helpful discussions concerning the interpretation of the infra-red spectra.

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts

FRANK C. WILSON and DAVID P. SHOEMAKER

Eingegangen am 9. Dezember 1955

¹⁾ WILKINSON, G.: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 209 (1954).

²⁾ PIPER, T. S., F. A. COTTON and G. WILKINSON: J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 (1955).

³⁾ COTTON, F. A., A. D. LIEHR and G. WILKINSON: J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 175 (1955).

⁴⁾ HALLAM, B. F., O. S. MILLS and P. L. PAUSON: J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 313 (1955).

⁵⁾ WILKINSON, G., and F. A. COTTON: Private Communication.

Weitere Untersuchungen über die reduktionsbeschleunigende Wirkung optischer Strahlung

Vor einiger Zeit wurde an dieser Stelle über die Wellenlängenabhängigkeit der Reduktionsbeschleunigung in einem Cystein-Tellurit-Gemisch durch optische Strahlung berichtet¹⁾. Im Verlauf der Fortsetzung dieser Arbeiten konnte jedoch die anfangs erhaltene Wirkungskurve nicht bestätigt werden. Die früher mit Hilfe von Metallinterferenz- und Flüssigkeitsfiltern durchgeführte Zerlegung der Strahlung genügte nicht den Anforderungen an die zur Ermittlung einer

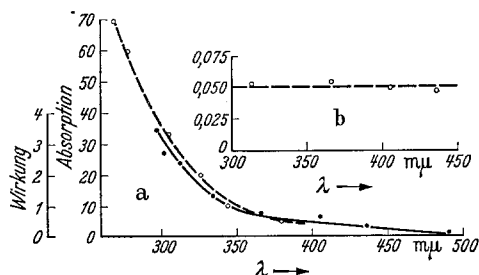


Fig. 1 a u. b. a Wirkungskurve der reduktionsbeschleunigenden Wirkung des Lichtes auf ein Natriumtellurit-Cystein-Gemisch (—•—) in willkürlichen Einheiten und Absorptionskurve (o—o) des gleichen Lösungsgemisches. b Bestrahlungseffekt bei konstanter absorbierter Energie. Abszisse: Extinktion des bestrahlten Gemisches bei 491 mμ als Maß für den Reduktionseffekt

Wirkungskurve notwendige Monochromasie. Wir haben daher die Untersuchungen mit veränderter Methodik wiederholt und weitergeführt.

Einmal wurden die Bestrahlungen des Lösungsgemisches (Cystein-Natriumtellurit je 10^3 , im Verhältnis 1:2) mit verbesserten Filterkombinationen wiederholt, zum anderen verwendeten wir für die Bestrahlungen auch einen großen Quarzmonochromator (Kantenlänge der Prismen 15 cm, Öffnungsverhältnis 1:4,16, Strahlenquelle: Hg-Höchstdrucklampe HBO 2000), der es gestattete, die Zahl der angewendeten Wellenlängen noch zu erhöhen. Sonst wurde die Methodik nur geringgradig verändert. Wir bestrahlten in geschlossenen Küvetten mit einer Schichtdicke von 5 mm. Die Oberflächendosis betrug stets $2 \cdot 10^6$ erg/cm². Nach der Bestrahlung wurde wiederum der eingetretene Reduktionseffekt auf kolorimetrischem Wege quantitativ bestimmt.

Die so für Wellenlängen oberhalb 297 mμ erhaltene Wirkungskurve (Fig. 1 a) stimmt sehr gut mit der Absorptionskurve

des Gemisches überein. Zwei wesentliche Unterschiede ergeben sich gegenüber unserer früheren Wirkungskurve: das Nebenmaximum bei 491 mμ fällt fort, und die Wirkung steigt mit kürzer werdender Wellenlänge ständig an. Beide Verbesserungen der Kurve beruhen auf der einwandfreien spektralen Reinheit der angewendeten Strahlung. Gleiche Untersuchungen wurden auch an einem Cystein-Silbernitratgemisch (je 10^3 , im Verhältnis 1:3) durchgeführt. Die Wirkung, beginnend bei 436 mμ, zeigt ebenfalls ein Ansteigen nach kürzeren Wellenlängen hin, genau entsprechend dem Absorptionsverhalten des Gemisches. Weiterhin wurden Bestrahlungen durchgeführt, bei denen nicht die auffallende Oberflächendosis, sondern die im Volumen des Bestrahlungsgemisches absorbierte Gesamtenergie der einzelnen Wellenlängen konstant gehalten wurde. Es zeigte sich, daß in diesem Falle der Reduktionseffekt innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereiches gleich groß war (Fig. 1 b).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Institut für Strahlenforschung der Humboldt-Universität, Berlin N 4, Invalidenstraße 42

E. SPODE und E. WEBER

Eingegangen am 22. Dezember 1955

¹⁾ SPODE, E., u. E. WEBER: Naturwiss. **40**, 481 (1953). Diese Arbeit wird durch die neue zugleich berichtigt.

Wasserstoff-Chemisorption an definiert halbleitendem Zinkoxyd

Das Bestehen eines möglichen Zusammenhangs zwischen den elektrischen Eigenschaften eines typischen Halbleiters und seinen katalytischen Eigenschaften und die Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit des Zinkoxyds durch kleine Zusätze dreiwertiger Kationen (Ga^{+++} , Al^{+++}) oder einwertiger Kationen (Li^+) zu ändern¹⁾, hat in letzter Zeit großes Interesse gefunden und Untersuchungen des Einflusses dieser Zusätze auf die katalytischen Eigenschaften dieses Oxyds angeregt^{2), 3)}. In

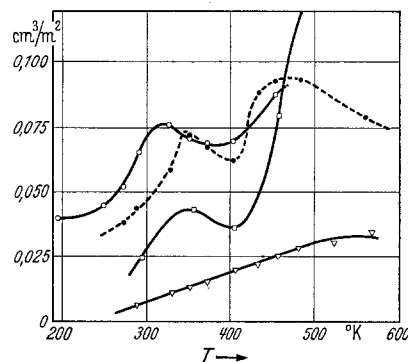


Fig. 1. Wasserstoff-Chemisorption an definiert halbleitendem Zinkoxyd ($p = 715$ mm Hg). ○ ZnO bei $450^\circ C$ dargestellt; ● ZnO bei $900^\circ C$ gesintert; ▽ ZnO + 0,35 mol-% Ga_2O_3 ; □ ZnO + 0,5 mol-% Li_2O

bezug auf dieses Problem haben wir die kinetische Untersuchung der Wasserstoff-Chemisorption an Zinkoxyd unternommen. Die Experimente wurden mit der von TAYLOR beschriebenen Methode⁴⁾ durchgeführt. Die Katalysatoren wurden in folgender Weise dargestellt: ZnO wurde durch Zersetzung reinsten Zinkoxalates bei $450^\circ C$ gewonnen; ZnO + 0,35 mol-% Ga_2O_3 und ZnO + 0,5 mol-% Li_2O wurden durch Imprägnierung von Zinkoxyd mit den entsprechenden Nitratlösungen und einer folgenden Sinterung bei $900^\circ C$ dargestellt. Die Oberflächen der Katalysatoren wurden nach dem B.E.T.-Verfahren bestimmt. Vor jeder Messung müssen die Katalysatoren genau im Vakuum bei $450^\circ C$ vier Stunden aktiviert werden. Eine genaue Aktivierung ist eine der Grundbedingungen für eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen. In Fig. 1 ist die in 900 min adsorbierte Wasserstoffmenge in cm³ bei 0° und 760 mm Hg je m² Oberfläche als Temperaturfunktion wiedergegeben. Die Figur zeigt klar zwei Tatsachen: 1. Die Adsorptionseigenschaften des Zinkoxyds sind, analog seinen katalytischen Eigenschaften, durch das Hinzufügen von Verunreinigungen verändert. 2. Es sind zwei Typen aktivierter Adsorption zu sehen, welchen, in Übereinstimmung mit früheren Resultaten⁵⁾, zwei Maxima entsprechen. Das reine, bei $450^\circ C$ dargestellte und das bei $900^\circ C$ gesinterte Zinkoxyd zeigen analoge Adsorptionseigenschaften. Der Zusatz von