

P-P-Bindungen zur Verfügung, das die wenigen bisher bekannten Darstellungsmethoden ergänzt [5].

Eingegangen am 9. Mai 1963 [Z 501]

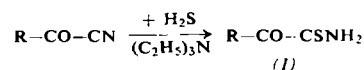
- [1] W. Kuchen u. H. G. Beckers, unveröffentlicht.  
 [2] W. Kuchen u. H. G. Beckers, *Angew. Chem.* 71, 163 (1959).  
 [3] W. Kuchen u. H. Buchwald, *Chem. Ber.* 91, 2296 (1958).  
 [4] W. Kuchen u. H. Buchwald, *Chem. Ber.* 91, 2871 (1958).  
 [5] Übersicht: J. E. Huheey, *J. chem. Educat.* 40, 153 (1963).

## Synthese von $\alpha$ -Oxo-thiocarbonsäureamiden

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. Asinger und  
 Dipl.-Chem. F. Gentz

Institut für Technische Chemie der TH Aachen  
 und Institut für Organische Chemie der TU Dresden

N-unsubstituierte  $\alpha$ -Oxothiocarbonsäureamide (1), in denen R = Alkyl oder Aryl darstellt, sind nach unserer Kenntnis bisher nicht beschrieben worden. Nach *Thesing* [1] soll die Addition von Schwefelwasserstoff an Acylcyanide, R-CO-CN, nur dann gelingen, wenn der Substituent R Elektronendonatoreigenschaften besitzt, z. B. bei R = R'NH- oder CH<sub>3</sub>O-. Wir fanden, daß sich die basenkatalysierte H<sub>2</sub>S-Addition an derartige Acyl- oder Aroylcyanide nach der Gleichung



bei geeigneter, nötigenfalls dem Einzelfall angepaßter Arbeitsweise mit guten Ausbeuten verwirklichen läßt.

Nachstehende  $\alpha$ -Oxo-thiocarbonsäureamide wurden wie folgt hergestellt: Man sättigt eine etwa 20-proz. absol. ätherische Lösung des Acylcyanids, der einige Tropfen Triäthylamin zugesetzt werden, bei 0°C mit H<sub>2</sub>S, läßt das Gemisch Raumtemperatur annehmen, entfernt nach 30 min. Stehen überschüssigen Schwefelwasserstoff und Äther im Vakuum und kristallisiert den Rückstand um.

4.4-Dimethyl-2-oxo-thiovaleriansäureamid [(1) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-], tieforangerote Kristalle vom Fp = 76°C (n-Heptan); Ausbeute 94%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Fp = 152°C (Äthanol) [2]; 4-Methyl-2-oxo-thiovaleriansäureamid [(1) R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-], orangerote Kristalle, Fp = 35°C (Petroläther); Ausbeute 84%; Phenylglyoxylsäurethioamid [(1) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], gelbe Kristalle, Fp = 97,5 bis 98°C (Wasser), Ausbeute 66%.

Eingegangen am 8. Mai 1963 [Z 502]

[1] J. Thesing, *Angew. Chem.* 68, 338 (1956).

[2] Das als Ausgangsmaterial dienende 4.4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäurenitril [Kp<sub>12</sub> Torr = 41–45°C; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4100; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp = 127–128°C (Äthanol)] ist bisher nicht beschrieben. Es wurde in 51% Ausbeute durch Umsetzung von 3.3-Dimethyl-buttersäurebromid mit Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> erhalten.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Symposium über flüchtige Hydride der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems

29. und 30. März 1963 in Berkeley, California (USA)

Das Symposium wurde von Prof. W. L. Jolly (University of California, Berkeley, California) angeregt und organisiert. Die Leitung der Diskussion lag gleichfalls in seinen Händen. Die Mehrzahl der Berichte konzentrierte sich auf die Darstellung und die chemischen Eigenschaften von Silicium- und Germaniumhydriden und ihren Derivaten. Einige Beiträge waren der Gewinnung und Untersuchung von gemischten Hydriden gewidmet.

#### Siliciumhydride und ihre Derivate

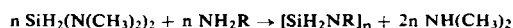
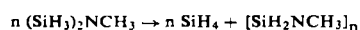
Obwohl sich die meisten Vorträge auf diesem Gebiet mit Reaktionen von Si-Hydrid-Verbindungen befaßten, sind einige präparative Ergebnisse erwähnenswert.

D. M. Ritter (University of Washington, Seattle) berichtete über die Darstellung von Alkalimetallsilyl MSiH<sub>3</sub> durch Umsetzung von Alkalimetall/Naphthalin in 1.2-Dimethoxyäthan mit SiH<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur. Diese Reaktion gibt einen eindeutigen Hinweis auf SiH<sub>3</sub>-Ionen. Die Annahme von Ionen der Form SiX<sub>3</sub><sup>-</sup> bietet neue Erklärungsmöglichkeiten für bisher ungeklärte Phänomene, z. B. die geringe Ausbeute an Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei der Reaktion von KSiH<sub>3</sub> mit SiH<sub>3</sub>Br: die entstehenden Komponenten Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und Br<sup>-</sup> stellen ein instabiles System dar, das nach Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Br<sup>-</sup> → SiH<sub>4</sub> + SiH<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> weiterreagiert.

Die Darstellung einiger Disilanyl-Verbindungen behandelte A. G. MacDiarmid (University of Pennsylvania, Philadelphia). Das größte Problem bei ihrer Gewinnung ist es, die gleich-

zeitige Reaktion der Si-Si-Bindung und Disproportionierungsreaktionen zu vermeiden.

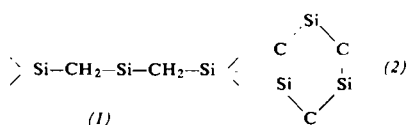
B. J. Aylett (University of London, England) berichtete über seine Arbeiten zur Gewinnung von Silicium-Stickstoff-Polymeren, wofür im wesentlichen drei Reaktionen in Frage kommen:



Er ging auf die thermischen Eigenschaften der Polymeren und auf die Einflüsse, die die Bildung von Ring- oder Kettenpolymeren bestimmen, näher ein. Außerdem berichtete er über eine einfache Methode zur Darstellung von Silyljodid aus p-Chlorphenylsilan und Jodwasserstoff.

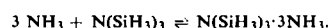
J. Grobe (z. Zt. University of Cambridge/England) berichtete über Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von G. Fritz (Universität Gießen). Aus den Reaktionsgemischen, die bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>4-n</sub> (n = 1–3) anfallen, gelang mit Hilfe präparativer Gaschromatographie die Isolierung aller denkbaren Cl- und CH<sub>3</sub>-haltigen Verbindungen mit dem Grundgerüst >Si-CH<sub>2</sub>-Si<. Sie wurden für chemische und spektroskopische Untersuchungen mit LiAlH<sub>4</sub> in die Hydride mit gleicher Anzahl Si-funktioneller Gruppen übergeführt. Die Hydrierung unter milden Bedingungen verläuft ohne Umlagerung und stellt eine gute Methode zur Untersuchung höherer Fraktionen der Pyrolyseprodukte dar. So konnten das Gemisch der Verbindungen mit drei Si-Atomen nach Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> getrennt und alle Verbindungen mit den Grundgerüsten (1) und (2)

isoliert und bis auf strukturelle Einzelheiten identifiziert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung der auf diesem Wege gewonnenen Organosiliciumhydride mit zwei und



drei Si-Atomen je Molekel ergab neben dem exakten Molekulargewicht der Verbindungen einen deutlichen Unterschied zwischen ring- und kettenförmigen Strukturen. Das ist für die analytische Untersuchung solcher Gemische wichtig und erlaubt einen Einblick in den Zerfallsmechanismus und die Bindungsverhältnisse.

In den verschiedensten Zusammenhängen tauchte im Laufe der Tagung das Problem der basenkatalysierten Umsetzungen von Siliciumhydrid-Derivaten auf. Nach *B. J. Aylett* gehört die Bildung der Si-N-Polymeren in diese Reaktionsklasse. Er nimmt, wie auch *A. G. MacDiarmid* für die Reaktion  $(\text{SiH}_3)_2\text{S} + \text{NH}_3$ , als ersten Schritt der Umsetzung die Bildung eines Addukts zwischen der Si- und der N-Verbindung an, aus dem dann  $\text{SiH}_4$  eliminiert wird. Daß dieser Mechanismus vorherrscht, wurde durch Verwendung von  $(\text{D}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  bewiesen. Das freigesetzte Silan war zu etwa 90 %  $\text{SiD}_4$ ; geringe Mengen  $\text{SiD}_3\text{H}$  entstehen durch Nebenreaktionen. Kinetische Untersuchungen über die Basenkatalyse von *R. L. Wells* (Duke University, Durham, North Carolina) an den Systemen  $\text{SiD}_3\text{Cl}/\text{NH}_3$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}/\text{ND}_3$ ,  $(\text{SiD}_3)_3\text{N}/\text{NH}_3$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}/\text{LiD}$ ,  $(\text{SiD}_3)_3\text{N}/\text{LiH}$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}/\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{SiD}_3)_3\text{N}/\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}/\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{SiD}_3)_3\text{N}/\text{N}(\text{CH}_3)_3$  bestätigen den angenommenen Reaktionsablauf. Die Umsetzungen wurden an Hand der gebildeten Monosilane  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiD}_4$  verfolgt. Durch Umsetzung eines Gemisches von  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  und  $(\text{SiD}_3)_3\text{N}$  (die selbst nicht austauschen) mit  $\text{NH}_3$  konnte entschieden werden, daß die Reaktion nach einem intermolekularen Mechanismus abläuft, da ein Gemisch von je 25 %  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiD}_4$ ,  $\text{SiH}_3\text{D}$  und  $\text{SiD}_3\text{H}$  erhalten wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $\text{NH}_3 + \text{N}(\text{SiH}_3)_3$  ergibt, daß die Reaktion für  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  1. Ordnung und für  $\text{NH}_3$  3. Ordnung ist:



Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektrographie wurden zur Ermittlung der Bindungsverhältnisse angewendet.

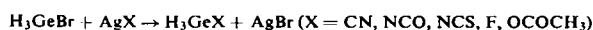
*A. G. MacDiarmid* bestimmte die relative Basenstärke von  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{SiH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  durch Messung der OH-Valenzbande im System Verbindung/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ . Als Maß für die Basenstärke wurde die Festigkeit der H-Brückenbindung vom  $\text{CH}_3\text{OH}$  zum Sauerstoff der Verbindung verwendet, die in einer Verschiebung  $\Delta\nu$  der OH-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen zum Ausdruck kommt: Es ergab sich als Reihe abnehmender Basenstärke  $(\text{CH}_3)_2\text{O} > \text{SiH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 > (\text{SiH}_3)_2\text{O}$ . Diese Reihenfolge wird durch  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen Si und O erklärt und durch Dipolmessungen bestätigt.

Eine Protonenresonanz-Untersuchung an der Verbindungsreihe  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ergab eine analoge Abhängigkeit der relativen Lage der  $\text{SiH}_2$ - und  $\text{SiH}_3$ -Resonanzen vom Substituenten X wie in den Verbindungen des Typs  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$  für die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Resonanzen. Mit abnehmender Elektronegativität von X rücken die beiden Resonanzen näher zusammen, wobei sich die  $\text{SiH}_3$ -Resonanz nach niedrigerem, die  $\text{SiH}_2$ -Resonanz nach höherem Feld verschiebt. Im Falle  $\text{X} = \text{I}$  kommt es sogar zu einer Überkreuzung der beiden Peaks. Dieser Effekt ist bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung nicht eindeutig interpretierbar.

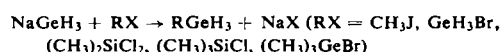
## Germaniumhydride und ihre Derivate

Die Darstellung der Germaniumhydrid-Derivate ist wegen des leicht möglichen Überganges  $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Ge(II)}$  zusätzlich erschwert. *M. Onyszchuk* (McGill University, Montreal, Kanada) verwendete für die Darstellung von Germylverbindungen,  $\text{GeH}_3\text{X}$ , zwei Methoden:

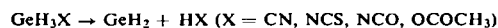
### 1. Die Umsetzung von $\text{H}_3\text{GeBr}$ mit Silbersalzen nach



### 2. Die Reaktion von $\text{NaGeH}_3$ mit Verbindungen des Typs RX:



Beim Studium der thermischen Stabilität der Germylverbindungen  $\text{GeH}_3\text{X}$  ergab sich, daß die Mehrzahl zwischen 100 und 200 °C nach



zerfällt. Als Ausnahmen wurden  $\text{GeH}_3\text{F}$  und  $\text{GeH}_3\text{Cl}$  festgestellt, die unter Disproportionierung und Bildung von  $\text{GeH}_4$  reagieren.

In die Reihe der Digermylderivate führten Untersuchungen von *S. Sujishi* (State University of New York, Oyster Bay, New York). Durch Umsetzung von  $\text{GeH}_3\text{J}$  mit  $\text{HgS}$  erhielt er  $(\text{GeH}_3)_2\text{S}$ , das mit  $\text{HgO}$  zu  $(\text{GeH}_3)_2\text{O}$  reagierte, während das Digermozan aus  $\text{GeH}_3\text{J}$  und  $\text{HgO}$  nicht entstand.

Das Verhalten der Germaniumhydrid-Verbindungen gegenüber Basen war wie beim Silicium das wichtigste chemische Problem. *M. Onyszchuk* untersuchte die Reaktionen von  $\text{GeH}_3\text{F}$ ,  $\text{GeH}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{GeCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  bei -78 °C. In allen Fällen ist die Bildung von Addukten mit einer oder zwei Basemolekeln als erster Schritt der Umsetzung zu betrachten. Oberhalb -78 °C treten dann je nach den Substituenten am Ge Folgereaktionen auf, die bei  $\text{GeH}_3\text{F}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$  zur Bildung von Ammoniumsalzen  $[\text{H}_3\text{GeNH}_3]^+ \text{F}^-$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{GeNH}_3]^+ \text{Br}^-$ , beim System  $\text{H}_3\text{GeCl}/\text{N}(\text{CH}_3)_3$  zu  $(\text{GeH}_2)_x$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$  und bei den Diorganodichlorgermanen zu dimeren oder trimeren  $(\text{R}_2\text{GeNH})_x$  führen. Auch  $\text{H}_2\text{GeCl}_2$  bildet mit  $\text{NH}_3$  bei -78 °C zunächst  $(\text{H}_2\text{GeNH})_x$ , das aber sofort in  $\text{Ge}$  und  $\text{NH}_3$  zerfällt.

*S. Sujishi* berichtete über die Photolyse von  $\text{GeH}_3\text{J}$  in einer Argon-Matrix bei 20 °K; das Auftreten einer Reaktion beim  $\text{GeH}_3\text{J}$ , nicht aber beim  $\text{CH}_3\text{J}$ , wird durch eine exotherme Sekundärreaktion der gebildeten Radikale nach  $\text{GeH}_3^* + \text{J}^* \rightarrow \text{GeH}_2 + \text{HJ}$  erklärt. Ferner wurden die Reaktionen von  $\text{GeH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{SiH}_3\text{CN}$  mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen verglichen. Von besonderem Interesse sind die Reaktionen mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ .

$\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{GeH}_3\text{CN}$  bilden mit  $\text{BF}_3$  sehr stabile Komplexe, deren Sublimationsenergien zu 26,5 kcal/Mol bzw. 28,0 kcal/Mol bestimmt werden konnten. Im Gegensatz dazu reagiert  $\text{SiH}_3\text{CN}$  unter Bildung von  $\text{SiH}_3\text{F}$  und  $\text{BF}_2\text{CN}$ . Daraus folgt, daß  $\text{GeH}_3\text{CN}$  etwa die gleiche Basizität wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  besitzt. Es wurde die Möglichkeit der Teilnahme von 3d<sup>10</sup>-Elektronen des Ge an der Bindung in Betracht gezogen. Mit  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  reagieren  $\text{SiH}_3\text{CN}$  und  $\text{GeH}_3\text{CN}$  analog zu  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{GeH}_3$  und  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ . – Die Umsetzungen von  $\text{GeH}_3\text{CN}$  mit Lewis-Basen lassen einen deutlichen Unterschied im Mechanismus des Angriffs von starken und schwachen Basen erkennen: Schwache Basen scheinen am Ge, starke an den H-Atomen anzugreifen.

*J. E. Griffiths* (Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey) berichtete über Molekülspektroskopie an den Verbindungen  $\text{GeH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{CD}_3, \text{GeH}_3$ ) und  $\text{GeD}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{GeD}_3$ ). Es gelang ihm die Zuordnung aller im IR-, Raman- und Mikrowellenspektrum auftretenden Banden und, darauf aufbauend, die Bestimmung der Struktur, der Bindungsabstände und Kraftkonstanten, sowie bei den Verbindungen  $\text{GeH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{GeH}_3\text{CD}_3$ ,  $\text{GeD}_3\text{CH}_3$  und  $\text{GeD}_3\text{CD}_3$  der Schwellenhöhe der inneren Rotation.

## Gemischte Hydride der Elemente Si, Ge, P, As, Sb

*W. L. Jolly* und *S. D. Gokhale* berichteten über die erfolgreiche Darstellung von gemischten Hydriden der Elemente Si, Ge, P und As mit Hilfe von stillen elektrischen Entladungen in einem Ozonisator bei -78 °C. Als Produkte der Umsetzung von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{PH}_3$  wurden erhalten:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,

$P_2H_4$ ,  $SiH_3PH_2$ ,  $(SiH_3)_2PH$  und  $Si_2H_5PH_2$ . Das Gemisch wurde nach Vorfractionierung durch Massen- und Kernresonanzspektrometrie untersucht. Analog wurden  $GeH_4$  mit  $PH_3$ ,  $GeH_4$  mit  $SiH_4$  sowie  $SiH_4$  mit  $AsH_3$  umgesetzt und folgende Verbindungen in den Reaktionsgemischen identifiziert:  $GeH_3PH_2$ ,  $Ge_2PH_7$ ,  $Ge_3PH_9$ ,  $GeP_2H_6$  und höhere Germane,  $SiH_3GeH_3$  neben höheren Silanen und Germanen,  $SiH_3AsH_2$ ,  $Si_2AsH_7$  und  $SiAs_2H_6$ . Einige dieser Verbindungen wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Die Deformationsfrequenz (symm.) von  $SiH_3X$  ( $X = GeH_3$ ,  $Si_2H_5$ ,  $SiH_3$ ,  $AsH_2$ ,  $PH_2$ ,  $Se(SiH_3)$ ,  $CN$ ,  $J$ ,  $Br$ ,  $N(SiH_3)_2$ ,  $Cl$ ,  $OCH_3$ ,  $OSiH_3$ ) und  $GeH_3X$  ( $X = GeH_3$ ,  $SiH_3$ ,  $AsH_2$ ,  $PH_2$ ,  $Cl$ ) wurde mit der von  $CH_3X$ -Verbindungen verglichen. Alle drei Verbindungsserien zeigen die gleiche Substituentenabhängigkeit der fraglichen Frequenz.

E. Amberger (Universität München) stellte Trisilylderivate des Phosphors, Arsens und Antimons durch Reaktion von  $SiH_3Br$  mit  $KPH_2$ ,  $KAsH_2$  und  $Li_3Sb$  in Dimethyläther bei  $-120^\circ C$  dar.

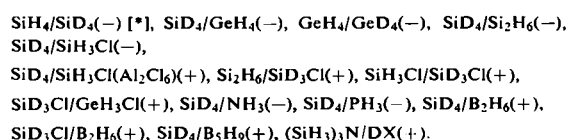
Über die neueren Ergebnisse aus dem Arbeitskreis von G. Fritz auf dem Gebiet des Silylphosphins und seiner Derivate berichtete J. Grobe. Neben weiteren Untersuchungen der Pyrolysereaktion  $SiH_4 + PH_3$  wurde nach einer einfacheren Darstellungsmethode für  $H_3SiPH_2$  gesucht. Umsetzungen von  $LiPH_2$  und  $SiH_3J$  unter den verschiedensten Bedingungen führten bisher nicht zum Silylphosphin, sondern lieferten Gemische von Verbindungen, die Si, P, H und J enthalten, aber noch nicht rein isoliert werden konnten. Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung von  $LiPR_2$  mit Organochlorsilanen mit nur einer oder keiner Si-H-Bindung, da die Zahl

möglicher Nebenreaktionen viel geringer ist. So konnte eine Reihe von Si-Cl- und Si-H-haltigen Organosilyl-dialkylphosphinen gewonnen werden.

## Verschiedenes

S. R. Gunn (University of California, Livermore, California) berichtete über Untersuchungen zur Ermittlung der Bildungswärmen von Elementhydriden der Gruppen IV, V, VI. Aus den Bildungswärmen soll auf die Bindungsverhältnisse geschlossen werden. Grundlage der kalorimetrischen Methode ist der spontane oder induzierte Zerfall der Hydride bei Zündung nach  $MH_x \rightarrow \frac{x}{2}H_2 + M_{fest}$ .

Ein weiterer Beitrag von allgemeinerem Interesse ist die Untersuchung von R. Schaeffer (Indiana University, Bloomington, Indiana) über Hydrid-Austauschreaktionen in folgenden Systemen:



Als Nachweismethoden dienten IR- und Massenspektrographie.

[VB 696]

— — —  
[\*] (–) = kein Austausch, (+) = Austausch.

## The Structure of Electronically Excited Species in the Gas Phase

General Discussion der Faraday Society  
2. und 3. April 1963 in Dundee (Großbritannien)

Aus den Vorträgen:

Über die Elektronenstoßspektroskopie als Methode zur Untersuchung der Elektronenenergieniveaus von Molekülen berichteten A. Kuppermann und L. M. Raff (Urbana, Ill., USA). Es handelt sich bei diesem Verfahren um eine Erweiterung des Franck-Hertz-Versuchs, bei dem man die Energieniveaus von Atomen durch Stoß mit Elektronen bestimmt. Das Spektrometer besteht im wesentlichen aus zwei getrennt evakuierbaren Kammern. Die eine Kammer dient als Elektronenquelle und enthält für diesen Zweck eine durch einen Wolfram-Draht geheizte Oxyd-Glühkathode sowie ein Elektrodenystem zur Erzeugung monoenergetischer Elektronen. Die zweite Kammer dient als Stoßkammer und ist mit der ersten durch ein Loch verbunden. In die Stoßkammer wird das zu untersuchende Gas unter geringem Druck eingelassen. Sie enthält ferner eine Auffangelektrode für den direkten Elektronenstrahl sowie eine Auffangelektrode für die gestreuten Elektronen, mit der ihr Energieverlust gemessen werden kann.

Der Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, daß auch optisch verbotene Übergänge bestimmt werden können. Während nämlich die Auswahlregeln für die Anregung elektronischer Energieniveaus durch Photonen eine Reihe von Übergängen verbieten, sind beim Stoß mit niederenergetischen Elektronen praktisch alle Übergänge erlaubt. So wurden für Äthylen neben den optisch erlaubten Übergängen zwei verbotene Übergänge bei 4,6 und 6,5 eV gefunden. Aus der Intensitätsänderung dieser beiden Peaks mit wachsender Elektronenenergie läßt sich schließen, daß der erste Übergang einem Triplettzustand entspricht, der zweite hingegen nicht.

Ein bisher ungelöstes Problem ist die Bestimmung der Dipolmomente elektronisch angeregter Moleküle. Wie A. D. Buckingham und D. A. Dows (Oxford) in einer theoretischen

Arbeit zeigten, sollte es möglich sein, solche Dipolmomente mit Hilfe des Kerr-Effekts zu messen. Die Größe der Kerr-Konstanten ist dem Quadrat des Übergangs-Dipolmoments proportional und wird durch die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der betreffenden elektronischen Anregungszustände bestimmt. Die Theorie wurde bisher für zweiatomige Gasmoleküle entwickelt, doch ist nach Ansicht der Autoren eine Erweiterung auf mehratomige Moleküle grundsätzlich möglich.

Die UV-Absorptionsspektren von Hydriden, Deuteriden und Halogeniden der Elemente der 5. Hauptgruppe untersuchten C. M. Humphries, A. D. Walsh und P. A. Warsop (Dundee). Die beobachteten Elektronenübergänge sind Rydberg-Übergänge, die zum ersten Ionisationspotential führen. Die Spektren lassen sich so deuten, daß  $NH_3$  und  $ND_3$  in ihren Rydberg-Zuständen eben sind, daß die Rydberg-Zustände von  $PH_3$ ,  $PD_3$ ,  $AsH_3$ ,  $AsD_3$  und  $SbH_3$  pyramidal sind und eine niedrige Energieschwelle für die Inversion besitzen, während  $PF_3$  und  $PCl_3$  gleichfalls pyramidal sind, aber eine hohe Schwelle für die Inversion aufweisen.

Mit der Analyse der zwischen 1400 und 2200 Å liegenden UV-Banden der Moleküle  $^{14}NH_3$ ,  $^{14}ND_3$  und  $^{15}NH_3$  befaßte sich A. E. Douglas (Ottawa, Canada). Auch dieser Autor kommt zu dem Schluß, daß das Ammoniak-Molekül in seinem niedrigsten Anregungszustand eben ist. Die Bindungslänge in diesem Zustand beträgt 1,08 Å. Eine Untersuchung des Zeeman-Effekts ergab, daß der zweite angeregte Zustand entartet ist. Ein dritter angeregter Zustand, der das obere Niveau der Banden in der Gegend von 1500 Å darstellt, läßt sich bisher noch nicht völlig verstehen.

Das Absorptionsspektrum des TropyI-Radikals haben B. A. Thrush und J. J. Zwolenik (Cambridge, England) aufgenommen und analysiert. Die TropyI-Radikale wurden durch Blitzlichtphotolyse von Ditypyl und von Ditypylsulfid erzeugt. Das Spektrum besteht aus einer Rydberg-Serie, die sich durch

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 50329 - R/(n + 0,046)^2$$

darstellen läßt und gegen ein Ionisationspotential von 6,23 eV konvergiert. Das TropyI-Radikal besitzt im Grundzustand, wie auch in den angeregten Zuständen eine ebene, symmetri-