

$P_2H_4$ ,  $SiH_3PH_2$ ,  $(SiH_3)_2PH$  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.

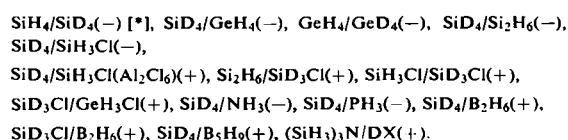
Über die neueren Ergebnisse aus dem Arbeitskreis von G. Fritz auf dem Gebiet des Silylphosphins und seiner Derivate berichtete J. Grobe. Neben weiteren Untersuchungen der Pyrolysereaktion  $SiH_4 + PH_3$  wurde nach einer einfacheren Darstellungsmethode für  $H_3SiPH_2$  gesucht. Umsetzungen von  $LiPH_2$  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 Elektroden-system 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-

sche Struktur (analog dem  $C_7H_7^+$ -Kation). Die Bildungsenthalpie des Tropyli-Kations errechnet sich zu  $209 \pm 3$  kcal/Mol. Sie ist damit um etwa 13 kcal/Mol niedriger als die Bildungsenthalpie des isomeren Benzyl-Kations, d. h. die Umlagerung des Benzyl-Kations in das Tropyli-Kation ist mit 13 kcal/Mol exotherm. Dies erklärt die von massenspektrometrischen Untersuchungen her bekannte Tatsache, daß sich  $C_6H_5-CH_2^+$ -Ionen leicht in  $C_7H_7^+$ -Ionen umlagern.

Eine theoretische Studie über die Struktur des  $C_2H_6^+$ -Kations führte J. C. Lorquet (Lüttich, Belgien) unter Benutzung der Korrelationsdiagramm-Methode aus. Während  $A_2H_6$ -Moleküle mit 12 Valenzelektronen ( $B_2H_6$ ,  $C_2H_6^{2+}$ ) die vom Di-

boran her bekannte Wasserstoffbrücken-Struktur ( $D_{2h}$ ) aufweisen und  $A_2H_6$ -Moleküle mit 14 Valenzelektronen ( $C_2H_6$ ) die Äthan-Struktur ( $D_3$ ) besitzen, ergeben sich für das  $C_2H_6^+$ -Ion mit 13 Valenzelektronen zwei nahe benachbarte Potentialminima, die den Konfigurationen  $D_3$  und  $D_{2h}$  entsprechen und nur durch eine niedrige Energieschwelle getrennt sind. Das  $C_2H_6^+$ -Ion sollte somit im Grundzustand eine leicht deformierbare Struktur aufweisen. Dieses Ergebnis vermag, die in den Massenspektren deuterierter Äthane beobachtete Erscheinung zu erklären, daß die Wasserstoff-Atome im Äthan-Kation leicht ausgetauscht werden.

[VB 697]

## RUNDSCHAU

**Xenonhexafluorid** stellten J. G. Malm, I. Sheft und C. L. Chernik dar. 5,25 mMol Xenon und 110 mMol Fluor wurden in einem Nickel-Autoklaven 16 h auf  $300^\circ C/60$  atm erhitzt. Bei  $-78^\circ C$  wurde das überschüssige  $F_2$  abgepumpt und das  $XeF_6$  in eine auf  $-78^\circ C$  gekühlte Falle sublimiert. Konventionelle Analysen wie auch radiochemische Versuche mit  $^{133}Xe$  und  $^{18}F$  ergaben die Formel  $XeF_6$ . Im Massenspektrogramm zeigten sich das Ion  $XeF_6^+$  und seine Fragmente.  $XeF_6$ , das in Ausbeuten von teilweise über 90 % erhalten wurde, ist ein weißer Festkörper, Dampfdruck 7,5 Torr bei  $0^\circ C$  und 30 Torr bei  $25^\circ C$ ; es wird bei  $42^\circ C$  gelb und schmilzt bei  $46^\circ C$  zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder farblos und fest wird. Der Dampf ist blaßgelb. Bei Zimmertemp. ist  $XeF_6$  stabil und läßt sich in Nickel-Gefäßen unzersetzt aufbewahren. Mit Wasserstoff und Wasser reagiert es heftig, während es sich in wasserfreiem HF ohne Reaktion löst. Im IR-Spektrum zeigt sich eine starke Bande bei  $612\text{ cm}^{-1}$ ; diese liegt in dem Frequenzbereich, in welchem Hexafluoride mit Bindungslängen von etwa 2 Å (z. B.  $UF_6$ ) absorbieren. / J. Amer. chem. Soc. 85, 110 (1963) / -Ko. [Rd 538]

Eine Röntgenstrukturanalyse des Xenontetrafluorids führten D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester und S. M. Williamson aus. Sie benutzten einen gut ausgebildeten dodekaedrischen Kristall, dessen Durchmesser zwischen 0,13 und 0,24 mm lagen; Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung angefertigt.  $XeF_4$  kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 5,050$  Å,  $b = 5,922$  Å,  $c = 5,771$  Å (jeweils  $\pm 0,003$  Å),  $\beta = 99,6 \pm 0,1^\circ$ , 2 Moleküle pro Elementarzelle, Dichte = 4,04 g/ml. Das  $XeF_4$ -Molekül ist eben und innerhalb der Fehlergrenzen quadratisch (gefundener F-Xe-F-Bindungswinkel  $89,7 \pm 0,9^\circ$ ). Die Xe-F-Bindungslänge beträgt 1,93 Å, der kürzeste intermolekulare F-F-Abstand 3,02 Å. Für die Elementarzelle des  $XeF_4$  berichten S. Siegel und E. Gebert [1] ähnliche Resultate. / J. Amer. chem. Soc. 85, 242 (1963) / -Ko. [Rd 542]

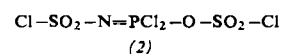
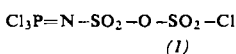
**Die Kristall- und Molekülstruktur des Xenondifluorids** untersuchten S. Siegel und E. Gebert sowie H. A. Levy und P. A. Agron. Röntgenbeugungsmessungen (Siegel et al.) ergaben, daß  $XeF_2$  tetragonal in der Raumgruppe  $I4/mmm$  kristallisiert,  $a = 4,315 \pm 0,003$  Å,  $c = 6,990 \pm 0,006$  Å; Xenon-Atome in  $000$  und  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , röntgenographische Dichte = 4,32 g/cm $^3$ , 2 Moleküle pro Elementarzelle. Das F-Xe-F-Molekül ist linear, Bindungslänge  $2,14 \pm 0,14$  Å. Einen genaueren Wert für die Bindungslänge lieferten Neutronenbeugungsmessungen (Levy et al.). Unter Zugrundelegung der von Siegel und Gebert für die Elementarzelle gefundenen Werte ergab sich die Bindungslänge Xe-F zu 2,00 Å. / J. Amer. chem. Soc. 85, 240, 241 (1963) / -Ko. [Rd 541]

[1] J. Amer. chem. Soc. 85, 240 (1963).

**Einen spektrographischen Nachweis geringer Mengen von Fluor-Verbindungen** in der Luft beschreiben K. M. Burrows und J. F. Horwood. In einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme, in die Strontiumnitrat-Lösung eingesprüht wird, bildet sich aus den Fluorverbindungen SrF, dessen Emission bei 5772 und 5780 Å gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt bei 47 µg Fluor im Liter. Liegt Fluor als  $SiF_4$  vor, so können die in einer Bogenentladung emittierten Si-Linien bei 2516,1 oder 2861,6 Å zur Analyse verwendet werden. Die Nachweisgrenze läßt sich dann bis unter 0,5 µg Fluor im Liter Luft drücken / Spectrochim. Acta 19, 1, 17 (1963) / -Hz. [Rd 521]

**Galliumoxydchlorid**,  $GaOCl$ , wurde von P. Hagenmüller und A.-M. Hardy nach drei Methoden erstmals synthetisiert:  $Ga_2O_3 + GaCl_3 \rightarrow 3 GaOCl$ ;  $3 GaCl_3 + As_2O_3 \rightarrow 3 GaOCl + 2 AsCl_3$  (beide im Einschlußrohr bei  $300^\circ C$ );  $Ga_2O_3 + CCl_4 \rightarrow 2 GaOCl + COCl_2$  bei  $150^\circ C$ . Die kristallographischen Daten sind:  $a = 5,653 \pm 0,006$  Å,  $b = 8,328 \pm 0,004$  Å,  $c = 5,081 \pm 0,005$  Å;  $d_{\text{gemess.}} = 3,32$ ,  $d_{\text{ber.}} = 3,37$ ; orthorhombisch; 4  $GaOCl$ /Elementarzelle. Das hygroskopische  $GaOCl$  ist weniger hitzebeständig als  $AlOCl$  und zersetzt sich bei  $410^\circ C$  unter Bildung von  $Ga_2O_3$  und  $GaCl_3$ .  $GaOBr$  wurde analog erhalten. / C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 256, 1784 (1963) / -Ma. [Rd 528]

**Ein Phosphor und Schwefel enthaltendes Säurechlorid** der Struktur (1) oder (2) haben M. Becke-Goehring und J. Hartenstein durch Umsetzung von Triphosphornitrilchlorid mit Chlorsulfonsäure bei 70 bis  $80^\circ C$  dargestellt. Unter Aufspaltung des Triphosphornitrilchlorid-Rings entsteht eine farblose Flüssigkeit der Formel  $PNS_2O_5Cl_4$ , die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann ( $K_p = 55^\circ C/0,02$  Torr,  $63^\circ C/0,1$  Torr). Im Phosphor-Kernresonanzspektrum zeigt sich eine Linie mit einer chemischen Verschiebung von 4 ppm



(gegen Orthophosphorsäure), was für die Koordinationszahl 4 am Phosphor spricht. Chemische Gründe sprechen für die symmetrische Formel (2). / Z. anorg. allg. Chem. 320, 27 (1963) / -Ko. [Rd 532]

**Die Eignung von Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Zusätzen organischer Halogenverbindungen als Polymerisationsstarter** für Vinyl-Monomere prüften C. H. Bamford und C. A. Finch. Die kinetische Untersuchung mit Methylmethacrylat und  $CCl_4$  zeigt, daß die Polymerisation radikalisch verläuft und durch CO stark gehemmt wird. Auch die Carbonyle wirken in hoher Konzentration als Inhibitoren. Ein kinetisches Schema wird angegeben; der Vergleich der kinetischen Daten von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl zeigt, daß Molybdänhexacarbonyl unter diesen dreien der aktivste Initiator ist. / Trans. Faraday Soc. 59, 118 (1963) / -Hz. [Rd 520]