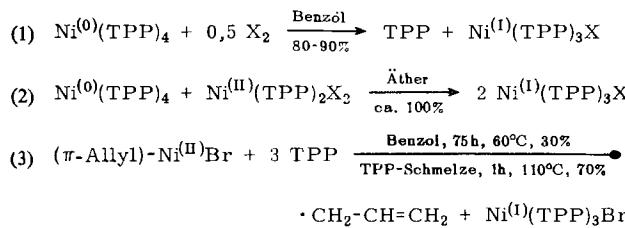


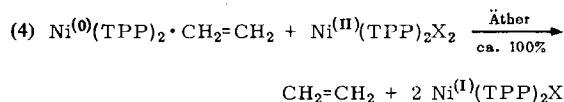
Wechselnde Koordinationszahlen bei Ni(0)- und Ni(I)-Verbindungen

P. Heimbach, Mülheim/Ruhr

Sowohl durch Oxydation (1) als auch durch Komproportionierung (2) und Reduktion (3) lassen sich die bisher nicht beschriebenen, kristallinen Tris-triphenylphosphin-Ni(I)-halogenide darstellen.



Eine zweite Gruppe von Bis-triphenylphosphin-Ni(I)-halogeniden (fahlgelbe Verbindungen) bildet sich nach der Gleichung



Die ESR-Spektren aller Ni(I)-Verbindungen zeigen das für ein ungepaartes Elektron am Metallatom typische Signal. Es sind also echte Ni(I)-Verbindungen ohne Ni–Ni-Wechselwirkung. Das bestätigt das beim $\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ gemessene magnetische Moment [49] von $\mu_B = 2,2$ B.M. Es entspricht einem ungepaarten Elektron und einem zusätzlichen, bei tetraedrischer Anordnung der Liganden zu erwartenden Bahnmoment.

Die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte der Ni(I)-Verbindungen und einiger zum Teil noch nicht beschriebener Ni(0)-Verbindungen zeigt die Tabelle.

Komplex	Mol.-Gew.		in
	ber.	gef.	
$\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_3\text{J}$ [*]	972,5	500–520	Benzol
$\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_3\text{Br}$ [*]	925,5	510–520	Benzol
$\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ [*]	881	510–520	Benzol
$\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_2\text{Br}$	663,2	670	Benzol
$\text{Ni}^{(0)}(\text{TPP})_4$ [*]	1108	510–540	Benzol
$\text{Ni}^{(0)}(\text{TPP})_4$ [*]	1108	520	Cyclohexan
$\text{Ni}^{(0)}(\text{TPP})_3$	846	790	Benzol
$\text{Ni}^{(0)}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$	1300	1290	Benzol
$\text{Ni}^{(0)}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{TPP})_2$	1204	1050	Benzol

[*] Verbindung dissoziert in Lösung in TPP und in den Komplex mit der kleineren Koordinationszahl.

Beim Umsatz mit überschüssigem Triphenylphosphit disproportioniert $\text{Ni}^{(I)}(\text{TPP})_3\text{Cl}$ in violettes $\text{Ni}^{(II)}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ und weißes $\text{Ni}^{(0)}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$.

Synthese und Eigenschaften resonanzstabilisierter Polyradikale bei Siliciumsubverbindungen

E. Hengge (Vortr.), G. Scheffler und U. Brychcy, Marburg

Nach Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei Siloxen und seinen Derivaten haben wir uns mit weiteren farbigen Si-Verbindungen, den Subverbindungen des Typs $(\text{SiX})_n$, beschäftigt. Für Vergleiche können nur Verbindungen mit definiertem hochpolymarem Bau, z. B. einer zweidimensionalen, definierten Si-Schicht,

[49] Prof. W. Klemm danke ich für die Messung des magnetischen Momentes.

herangezogen werden. Wir fanden zwei prinzipielle neue Wege, aus den vorgebildeten Si-Schichten des CaSi_2 Subverbindungen dieses nur wenig bekannten Typs herzustellen: Erstens, mit JCl oder JBr wird CaSi_2 in gelbes polymeres $(\text{SiCl})_n$ bzw. $(\text{SiBr})_n$ umgewandelt. Die Subhalogenide lassen sich mit Alkoholen oder Lithiumalkylen zu Alkoxy- oder Alkylderivaten umsetzen. Maßgebend für einen vollständigen Umsatz ist der Platzbedarf der Substituenten auf der Oberfläche. Ein zweiter Weg ist der Umsatz von CaSi_2 mit Ammoniumhalogeniden zu einem Siliciumsubnitrid, bei dem die Si-Schicht mit Stickstoff abgesättigt ist. Hydrohalogenide aliphatischer und aromatischer Amine reagieren zu Aminopolysilanen, wobei wieder der Platzbedarf für die Zusammensetzung maßgebend ist.

So bildet sich mit $\text{H}_3\text{CNH}_2\text{HBr}$ ein $[\text{Si}_6(\text{NHCH}_3)_{4,88}]_n$, mit $\text{H}_5\text{C}_6\text{NH}_2\text{HBr}$ ein $[\text{Si}_6(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2]_n$. Die noch freien Valenzen der Si-Schicht haben Radikalcharakter und zeigen ein entsprechend starkes ESR-Signal. Ein neues, aus PH_4J und CaSi_2 dargestelltes $(\text{Si}_3\text{P})_n$ sowie alle stöchiometrisch ausgeglichenen Derivate wie $(\text{SiCl})_n$ und $(\text{SiBr})_n$ zeigen kein ESR-Signal. Alle Derivate mit radikalisiertem Si sind besonders tief gefärbt. Aus den Remissionsspektren zeigt sich der erwartete Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution: Je mehr Elektronen aus Substituenten in die Si-Schicht eintreten und dort die Elektronendichte erhöhen, um so tiefer ist die Farbe. Daher ist $(\text{SiCH}_3)_n$ die hellste Verbindung (hellgelb), während das radikalisierte Silicium im ganzen sichtbaren Bereich absorbiert (dunkelbraun). Die freien Elektronen der radikalischen Zustände verursachen also einen besonders starken Farbeffekt. Diese Derivate sind daher resonanzstabilisierte Polyradikale.

Chemische Reaktionen von Spaltrückstoßatomen, besonders von Spaltjod, mit Methan

H. O. Denschlag und G. Herrmann (Vortr.), Mainz

An der Reaktion von Spaltjod mit Methan zu Methyljodid wurde geprüft, ob sich die primär – d. h. unmittelbar bei der Kernspaltung – gebildeten Anteile eines Spaltprodukts von den sekundär – d. h. durch β^- -Zerfall aus Vorläufern – gebildeten in der Reaktionsfähigkeit unterscheiden, z. B. wegen des außerordentlichen Unterschieds der kinetischen Energien (rund 10^8 eV gegenüber etwa 5 eV). Dazu wurde das Verhältnis der Jod-Isotope 131, 133, 134 und 135 im Methyljodid gemessen. Falls nur die primär gebildeten Atome reagieren, müsste sich ^{135}J gegenüber ^{131}J rund hundertfach anreichern. Die tatsächliche Anreicherung ist nicht so stark, weil auch sekundär gebildetes Jod an der Reaktion teilnimmt, und zwar einmal in einer Rückstoßreaktion unmittelbar nach dem β -Zerfall $\text{Te} \rightarrow \text{J}$, zum andern durch Umsetzung mit strahlenchemisch erzeugten Methylradikalen, nachdem auf den Gefäßwänden niedergeschlagene Jodatome von dort wieder verdampfen.

Die Anteiligkeit dieser drei Reaktionen an der Gesamtreaktion wurden bei Zimmertemperatur und Normaldruck durch Veränderung der Bestrahlungszeit bestimmt. Die Reaktionswahrscheinlichkeit beträgt für Spaltrückstoßatome etwa 0,2, für β -Rückstoßatome hingegen nur 0,01 bis 0,02. Niedergeschlagenes Jod reagiert mit strahlenchemisch erzeugten Methylradikalen mit einer Halbwertszeit von etwa 50 Tagen. Folgende primäre Spaltausbeuten bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen werden erhalten (bezogen auf die jeweilige Kettenausbeute): < 0,7 % für ^{131}J ; $2,6 \pm 2\%$ für ^{133}J ; $67 \pm 10\%$ ^{135}J ; zugrunde liegt ein Wert von 12 % für ^{134}J [50]. Die gefundenen Primärausbeuten entsprechen ungefähr den erwarteten. Vielleicht können auch bei anderen Elementen primäre Spaltausbeuten so gemessen werden; z. B. reagiert Spaltbrom mit Methan zu Methylbromid, Spaltmolybdän mit Kohlendioxyd zu einer noch nicht identifizierten flüchtigen Verbindung.

[50] A. C. Wahl, Physic. Rev. 99, 730 (1955); A. C. Wahl et al., ibid. 126, 1112 (1962).