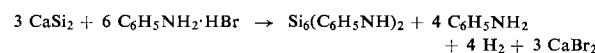
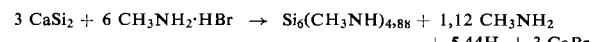


dargestellten „leidoide Silicium“ Radikalstellen statt der Substituenten X enthält. Durch Umsetzung des $(\text{SiCl})_n$ mit Alkoholen, Aminen und LiCH_3 konnten Derivate mit X = OR, NHR und CH_3 hergestellt werden. Immer dann, wenn der Platzbedarf der Substituenten auf der Si-Schicht zu groß wird, bleibt die Substitution unvollständig, wobei unter bestimmten Bedingungen radikalische Zustände auftreten.

Der zweite Weg zur Darstellung schichtförmiger $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen ist die Reaktion von CaSi_2 mit Ammoniumhalogeniden, die zu einem Subnitrid führt. Auch organische Amine in Form ihrer Hydrohalogenide geben diese Reaktion:



Die nicht abgesättigten Valenzen bleiben, wie die ESR-Untersuchung zeigt, radikalisch. Schließlich gelingt die Reaktion auch mit PH_4J , wobei ein Phosphid $(\text{Si}_3\text{P})_n$ entsteht, das keinen Radikalcharakter hat. Die Remissionsspektren aller genannten Si-Derivate zeigen, daß die Farbe um so langwelliger wird, je geringer die Elektronegativität der Substituenten ist, womit auch an schichtförmigen $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen die Farbe von der Elektronendichte am Silicium abhängt.

[VB 846]

Struktur und Atomverteilungskurven von metallischen Schmelzen

H. Ruppersberg, Saarbrücken

GDCh-Ortsverband Münster/Westf., am 6. Juli 1964

Berechnet man die Atomverteilungskurve einer festen Phase in der Nähe des Schmelzpunktes, unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome und der Korrelation in der Bewegung benachbarter Atome, so zeigt die Kurve Merk-

male, die für Schmelzen charakteristisch sind: Äquidistanz der Maxima, gleiche Breite des ersten Maximums. Wird die mittlere quadratische Schwankung entfernter Atome mit 1,5 multipliziert, so klingt die Kurve der festen Phase ebenso schnell aus wie die der flüssigen.

Für festes Aluminium konnte die radiale Atomverteilungskurve experimentell ermittelt werden. Ein Vergleich mit der berechneten Kurve zeigt gute Übereinstimmung bis zur 50. Koordination, die thermischen Schwankungen entfernter Atome sind jedoch nur etwa halb so groß wie nach der Debyeschen Theorie abgeschätzt wird.

Der symmetrische Teil des ersten Maximums der Kurve des flüssigen Aluminiums hat die gleiche Breite wie das entsprechende Maximum der festen Phase, die Flächen verhalten sich jedoch wie 8,2:12. Weitere zwei bis drei Atome liegen in der Flüssigkeit bei Abständen, die im Gitter einer Lage zwischen der ersten und der zweiten Koordinationsschale entsprechen. Zumindest im flüssigen Kupfer [1] und Argon [2] läßt sich die Lage auch dieser Atome durch eine symmetrische Kurve beschreiben, die vielleicht aus thermischen Schwingungen um eine stabile Zwischenlage resultiert. Eine stabile Zwischenlage im gefundenen Abstand zeigt sich bei Referenzatomen eines Al-Gitters, die an einen Stapelfehler angrenzen.

Zusammenfassend wurde festgestellt:

1. Die Eigenschaften der Atomverteilungskurven von Schmelzen lassen sich zum großen Teil mit thermischer Bewegung der Atome erklären.
2. Sofern es überhaupt zweckmäßig ist, die Struktur einer Schmelze aus derjenigen der festen Phase abzuleiten, ist dies nur möglich durch Einführen einer hohen Konzentration geeigneter Fehlordnungen, vielleicht von Versetzungen.

[VB 845]

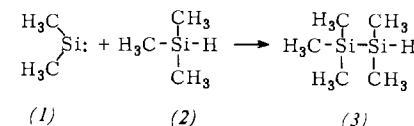
[1] H. Ruppersberg, unveröffentlicht.

[2] N. S. Gingrich u. C. W. Tompson, J. chem. Physics 36, 2398 (1962).

RUNDSCHAU

Ein neues Blei-Isotop, ^{213}Pb , untersuchten F. D. S. Butement, V. J. Robinson und S. M. Qaim. Es entsteht durch zweimaligen α -Zerfall von Radon-221 und zerfällt selbst unter β -Emission in ^{213}Bi , das ein α -Strahler ist. ^{221}Rn wurde durch Beschuß von Thorium mit 370 MeV-Protonen neben anderen Radon-Isotopen erhalten und isoliert. Nach 20 min wurden die Zerfallsprodukte mit einer Lösung von 6 mg $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ml konz. HNO}_3$ vom Radon getrennt und nach Zugabe von etwas HF und K_2CrO_4 elektrolysiert. Auf der Anode abgeschiedenes PbO_2 wurde in HCl gelöst, zur Entfernung von Bi mit Nickelpulver behandelt, Pb als PbS gefällt, in konz. HCl aufgenommen, auf einem Pt-Schälchen eingedampft und unter einem α -Szintillationszähler gezählt. Die Analyse der α -Aktivitätskurve ergab für ^{213}Pb eine Halbwertszeit von $10,2 \pm 0,3$ min. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 491 (1964) / -Ko. [Rd 21]

Das carben-analoge Dimethylsilylen ($\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (1) [1] konnte durch die Einschiebung in Trimethylsilan (2) eindeutig nachgewiesen werden, wie P. S. Skell und E. J. Goldstein berichten. (1) wird aus Dimethyldichlorsilan und Na/K-Dampf er-



[1] Vgl. O. M. Nefedow u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 76, 270 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964).

zeugt. Bei einem 10-fachen Überschuß an (2) entsteht Pentamethyldisilan (3) in 30-proz. Ausbeute. Das Fehlen von Hexamethyldisilan unter den Reaktionsprodukten schließt eine radikalische Zwischenstufe aus, während die überwiegende Bildung von (3) auf einen Singulett-Zustand des Dimethylsilylens hinweist. Da Einschiebungsreaktionen in eine C-H-Bindung von Äthan und Trimethylsilan nur in geringem Ausmaß eintreten, wird auf eine gegenüber den Carbenen vermindernde Reaktionsfähigkeit des Dimethylsilylens geschlossen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1442 (1964) / -Re. [Rd 89]

Elektronenübergangsreaktionen verfolgten G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom durch ESR-Untersuchungen. Vier Reaktionstypen wurden studiert: 1. die spontane Disproportionierung in alkalischer Lösung, z. B. von p-Nitrotoluol (1), 2. die Disproportionierung von Dihydroverbindungen,

