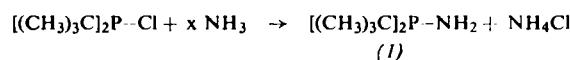
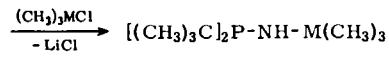
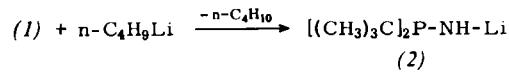


die auch in vier Wochen bei Raumtemperatur (im verschlossenen Kolben) nicht zu $\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}\}_2\text{NH}$ kondensiert.



(1): $K_p = 33-34^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$; $F_p = -1 \text{ bis } +1^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in Benzol; Tetramethylsilan als externer Standard): $J^{31}\text{PCCH} = 11,0 \text{ Hz}$.

Eine ätherische Lösung von (1) läßt sich mit n-Butyllithium in Hexan bei 0°C glatt metallieren. Die Reaktion des N-Phosphinyl-lithiumamids (2) mit Trimethylchlorsilan oder -german liefert N-Di(tert.-butyl)phosphinyl-trimethylmetallamide (3).



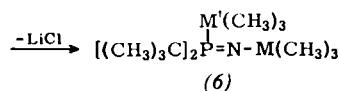
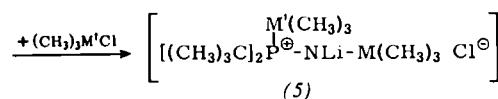
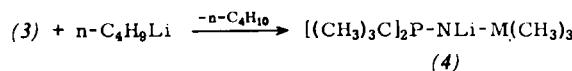
(M = Si, Ge)

(3)

(3a): M=Si; $K_p = 39-40^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; $F_p = -4 \text{ bis } -2^\circ\text{C}$; Ausb. 80 %, $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 11,0$, $J^{31}\text{PNSiCH} = 0,6 \text{ Hz}$.

(3b): M=Ge; $K_p = 49-50^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; $F_p = -6 \text{ bis } -4^\circ\text{C}$; Ausb. 72 %, $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 11,0$, $J^{31}\text{PNGeCH} = 0,3 \text{ Hz}$.

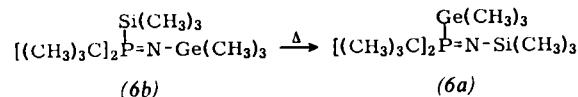
Eine erneute Metallierung von (3) [(3a) Raumtemperatur, (3b) -40°C] in Äther mit n-Butyllithium ergibt (4), dessen Existenz durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan oder -german nachgewiesen wurde.



(6a): M=Si, M'=Ge; Sublimationstemperatur ca. $90^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; Ausb. 87 %; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 14,3$, $J^{31}\text{PGeCH} = 4,4$ und $J^{31}\text{PNSiCH} = 0,4 \text{ Hz}$.

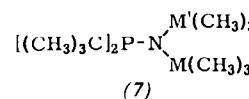
(6b): M=Ge, M'=Si; Sublimationstemperatur ca. $80^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; Ausb. 75 %; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $J^{31}\text{PCCH} = 11,9$, $J^{31}\text{PSiCH} = 2,2$ und $J^{31}\text{PNGeCH} = 0 \text{ Hz}$.

Während das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Phosphinimins (6a) mit P-Ge/N-Si-Bindung vor und nach der Sublimation keinen Hinweis auf das Vorliegen des Isomers (6b) ergibt, lagert sich (6b) während der Sublimation langsam in (6a) um [das Isomerengemisch besteht nach der ersten Sublimation aus ca. 25 % (6a) und 75 % (6b); eine zweite Sublimation ergibt bereits ca. 60 % (6a) und 40 % (6b); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nachweisbar]. Um (6b) quantitativ in (6a) umzuwandeln, ist mehrstündigiges Erwärmen auf $120-130^\circ\text{C}$ erforderlich. Mehrtägiges Aufbewahren einer benzolischen Lösung des Isomerengemisches bei Raumtemperatur führt nicht zur Anreicherung von (6a).



Beide Phosphinimine (6) sind in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich und reagieren mit CCl_4 [Gleiches gilt für (3)], (3a) und (6a) bilden dabei $\{[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{Cl})=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($K_p = 42^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; $F_p = -13^\circ\text{C}$; Ausb. 90 %; $J^{31}\text{PCCH} = 17,3$, $J^{31}\text{PNSiCH} = 0,5 \text{ Hz}$; IR: P=N 1340 cm^{-1}). (6a) besitzt im IR-Spektrum bei $1320/\text{cm}$ eine starke P=N-Bande.

Daß die neue Verbindungsklasse *N,P*-Organometall-phosphinimine (6) über die Zwischenstufe des Additionsproduktes (5) und nicht durch eine Umlagerung vom Michaelis-Arbuzov-Typ über die Zwischenstufe (7) entsteht, ließ sich durch die Versuchsführung [(4a) M=Si + $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$; (4b) M=Ge + $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$] beweisen. Würde (7) gebildet, so müßte in beiden Fällen das gleiche Produkt (oder Isomerengemisch) entstehen.



(3) liegt eindeutig in der Aminophosphin-Form vor, was durch das IR-Spektrum (fehlen einer P=N-Bande) sowie durch Oxidation mit Schwefel nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 23. November 1967 [Z 663]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. J. Scherer und cand. chem. G. Schieder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] J. S. Thayer, Organometal. Chem. Rev. I, 157 (1966);
G. Singh u. H. Zimmer, ibid. 2, 279 (1967).

[2] W. Voskuil u. J. F. Arons, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82,
302 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

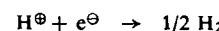
Untersuchung von Protonen-Transfer-Prozessen mit elektrochemischen Relaxationsverfahren

Von H. W. Nürnberg^[*]

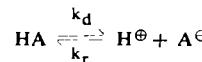
Die Dissoziation und Rekombination von Carbonsäuren in wäßriger Lösung ist ein wichtiger Typ der für viele chemische und biochemische Reaktionen bedeutungsvollen Protonen-Transfer-Prozesse. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser sehr schnellen Reaktionen ($\tau_{1/2} \approx 10^{-6}$ bis 10^{-8} sec) können beispielsweise mit voltammetrischen Techniken ermittelt wer-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Nürnberg
Zentrale Labor für Chemische Analyse
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

den, indem man durch den angekoppelten Elektrodenvorgang der Wasserstoffabscheidung am Quecksilber



das Gleichgewicht



verschiebt und dabei die Geschwindigkeit über den die Elektrode passierenden Strom oder eine Komponente des Stroms mißt.

Aus dem Grenzstrom der resultierenden Strom-Spannungskurve (Polarogramm) folgen die Geschwindigkeitskonstanten k_d und k_r , wenn man den Strom so schnell ($t_1 \approx 30$ bis $1 \mu\text{sec}$) mißt, daß für die Stromstärke nicht ausschließlich die

Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner zur Elektrode maßgebend ist. Die elektrochemische Methode der High Level Faradaic Rectification^[1] ermöglichte erstmals befriedigende Messungen im μ sec-Bereich und erlaubte bisher die Bestimmung der kinetischen Daten von 17 strukturell verschiedenen Carbonsäuren^[2]. Die Daten sind für die Doppelschichteneinflüsse an der Elektrode korrigiert^[3] und somit die wahren Werte in 1 M Li-Halogenidlösung.

Die erhaltenen Resultate erlauben folgende Schlüsse: Vielfach verhalten sich Carbonsäuren normal, d.h. die Rekombination verläuft diffusionskontrolliert mit jeweils dem gleichen k_r -Betrag, und k_d ist der Gleichgewichtskonstanten K_c proportional. Die Reihenfolge der Beträge von k_d und K_c steht in generellem Einklang mit den strukturbedingten Ausmaß der induktiven und mesomeren Effekte.

Abweichungen vom Normalverhalten bestehen 1. bei α - und *ortho*-Hydroxsäuren wegen der Tendenz zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken mit der Carboxygruppe im Säureanion und 2. bei Säuren mit Alkylgruppen in γ - oder *ortho*-Position. Diese hydrophoben Gruppen verstauen die Wasserstruktur in ihrer Umgebung und erschweren somit die Umorientierung der Wassermoleküle zur Bildung eines für den Protonen-Transfer geeigneten Wasserstoffbrückensystems zwischen Säureanion und hydratisiertem Proton ($H_9O_4^{\oplus}$). In 1 M Li-Halogenid erstreckte sich im Mittel dieses intermolekularen H-Brückensystems über 13,5 Å, d.h. etwa 5 Wassermoleküle, wie sich aus $k_r = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ergab.

Generell bestätigen die Resultate die erstmals von *Eigen*^[4] erkannte entscheidende Bedeutung eines über einige Wassermoleküle reichenden intermolekularen H-Brückensystems für den Protonen-Transfer bei der Dissoziation und Rekombination. Auch bei der Reduktion von H^{\oplus} -Ionen an einer Elektrode spielt dieses H-Brückensystem eine entscheidende Rolle, und zwar für den unmittelbar dem geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsschritt vorausgehenden Protonen-Transfer zur Elektrodenoberfläche.

Der für das Normalverhalten charakteristische lineare k_d - K_c -Zusammenhang entspricht einer linearen Entropiebeziehung, da die Messungen in einem Temperaturbereich (etwa 20 °C) erfolgten, in dem die Temperaturfunktion von $-\log K_c$ ein flaches Maximum durchläuft, so daß $\Delta H \approx 0$ und $\Delta H_d^{\ddagger} \approx \Delta H_r^{\ddagger}$ werden. Hierdurch wird die Bedeutung der Entropie und damit der Anordnung der Solvensmoleküle im Anfangs-, Übergangs- und Endzustand der Dissoziation für die Kinetik dieses Vorganges deutlich hervorgehoben. Im allgemeinen dissoziieren Säuren um so rascher und stärker, je hydrophiler sie sind, d.h. desto geringer die Entropieabnahme des Systems Säuremoleköl plus umgebende Solvensmoleküle bei der Dissoziation ist. Die strukturbedingte Auswirkung der induktiven und mesomeren Effekte entspricht diesem Entropieverhalten und ist offenbar dessen Ursache.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 20. Juni 1967] [VB 100]

- [1] G. C. Barker u. H. W. Nürnberg, Naturwissenschaften 51, 191 (1964).
- [2] H. W. Nürnberg, Fortschr. chem. Forsch. 8, 241 (1967).
- [3] H. W. Nürnberg, Disc. Faraday Soc. 39, 136, 160 (1965).
- [4] M. Eigen, Z. physik. Chem. NF I, 154 (1954).

Schnelle chemische Trennungen zum Studium kurzelbiger Atomkerne

Von G. Herrmann^[*]

Durch Kernspaltung lassen sich von etwa 40 Elementen extrem neutronenreiche Atomkerne gewinnen. Um ihre Eigenschaften untersuchen zu können, müssen diese Nuklide, deren Halbwertszeiten wenige Sekunden betragen, durch schnelle chemische Trennungen isoliert werden. Dazu kann

[*] Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und
Kernchemie der Universität
65 Mainz, Postfach 606

man entweder in der chemischen Analyse gebräuchliche Methoden zu beschleunigen oder spezielle kernchemische Effekte auszunutzen versuchen.

Die erste Möglichkeit wurde an folgenden Beispielen erläutert: Anstelle von Fällungsreaktionen tritt der Isotopen- und Ionenaustausch mit vorgebildeten Niederschlägen, etwa von Halogenenkliden an Salzen von Heteropolysäuren. Lösungsmittelextraktionen lassen sich dadurch beschleunigen, daß man das Extraktionsmittel auf ein feinkörniges Pulver bringt und die wäßrige Probelösung rasch hindurchsaugt; so können Protactinium-Isotope in starker Salzsäure mit Diisobutylcarbinol rasch von einem großen Überschuß an Spaltprodukten getrennt werden. Auch die Bildung flüchtiger Hydride des Arsens, Selens, Antimons und Tellurs durch Zugabe von Zink zu sauren Lösungen erfolgt unter extremen Bedingungen – kleine Volumina konzentrierter Salzsäure und große Mengen feinen Zinkpulvers – sehr rasch. Zu den kernchemischen Effekten, die für schnelle Trennungen ausgenutzt werden können, zählen der β -Rückstoß von festen Oberflächen, durch den die Folgeprodukte kurzelbiger β -Strahler aus einem Präparat auf eine Fangfolie fliegen; die Ausbeuten hängen dabei freilich mehr von der Rückstoßenergie als von den chemischen Eigenschaften ab. Spezifischer sind chemische Reaktionen zwischen Rückstoßatomen und gasförmigen Partnern zu flüchtigen Verbindungen, etwa von Spaltiod mit Methan zu Methyljodid.

Wie diese Verfahren zum Studium kurzelbiger Nuklide angewandt werden, wurde an Arbeiten über Neutronenstrahler unter den Spaltprodukten erörtert. Nach gepulsten Bestrahlungen am Mainzer Reaktor konnten neue Neutronenstrahler bis herab zu 0,8 sec Halbwertszeit (^{140}J) nachgewiesen und deren Beiträge – ebenso wie die Beiträge der bereits bekannten Neutronenstrahler – zur verzögerten Neutronenstrahlung bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen gemessen werden^[1].

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 26. Juni 1967]

[VB 101]

- [1] H. D. Schüssler, W. Grimm u. G. Herrmann, Angew. Chem. 79, 1018 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 998 (1967).

Kernresonanzstudien über Molekülbewegungen und Phasenumwandlungen in organischen Festkörpern

Von W. Müller-Warmuth^[*]

Als Beispiel für ein System mit mehreren festen Phasen wurde Toluol diskutiert: Durch vorsichtige Unterkühlung lassen sich seine Eigenschaften von der leichtflüssigen bis zur hochviskosen glasartigen Phase über weite Bereiche stetig ändern. Außerdem existiert eine kristalline Phase. Der Übergang der Phasen ineinander läßt sich anhand der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation und der zweiten Momente der Kernresonanzkurven verfolgen. – Die behinderte Rotation der Methylgruppe wurde an festen Äthern studiert^[1]. Manche Äther werden nur kristallin, einige nur glasartig fest, in anderen existieren mehrere Phasen nebeneinander, abhängig von der thermischen Behandlung. Die starken Verengungen der ^1H -NMR-Linien, die beim Phasenübergang glasartig-kristallin weit unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wurden, lassen sich durch isotrope Bewegungen ganzer Moleküle interpretieren.

Während die Rotation von Methylgruppen normalerweise erst bei höheren Temperaturen (meist oberhalb 77 K) zu Linienverengungen und zu Maxima in den Relaxationsraten führt, erwies sich bei allen drei Xylenen das zweite Moment bis zu tiefsten Temperaturen (2 K) als etwa um den Faktor 2

[*] Prof. Dr. W. Müller-Warmuth
EURATOM CCR
Ispra (Italien)

[1] K. Grude, J. Haupt u. W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. 21a, 1232 (1966).