

oxide CuLaO₂, CuPrO₂, CuNdO₂, CuSmO₂ und CuEuO₂ erhalten, die miteinander isotyp sind und im rhomboedrischen NaHF₂-Gitter kristallisieren.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 7. November 1967] [VB 113]

[*] Prof. Dr. E. Kordes,
Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] E. Kordes, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 139 (1935).

[2] W. Rüdorff, Z. Naturforsch. 9b, 614 (1954).

Neue Ergebnisse aus der Chemie der Komplexverbindungen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen

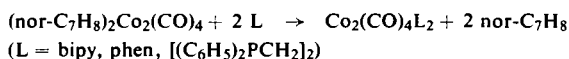
Von H. Behrens[*]

Die Oxidation des mit Mn₂(CO)₁₀ isoelektronischen Na₂[Cr₂(CO)₁₀] mit Jod führt schrittweise zu [Cr(CO)₅J]⁻, Cr₂(CO)₁₀J und Cr(CO)₅J^[1,2]. Der auf diesem Wege nicht zugängliche zweikernige anionische Komplex [Cr₂(CO)₁₀J]⁻ entsteht bei der Reduktion des zweikernigen Neutralkomplexes mit Natriumamalga in THF^[3]. Aus den IR-Spektren folgt für (OC)₅Cr-J-Cr(CO)₅ und [(OC)₅Cr-J-Cr(CO)₅]⁻ eine doppeltoktaedrische Anordnung der Liganden mit J als gemeinsamer Spitze und linearer Cr-J-Cr-Verknüpfung^[4]. Aus Cr(CO)₅J und flüssigem NH₃ erhält man den ionischen Cr^I-Komplex [Cr(CO)₂(NH₃)₄J], in dem sich die CO-Gruppen zueinander in *trans*-Stellung befinden. Mit anderen ein- und zweikernigen N- oder P-Liganden setzt sich Cr(CO)₅J im allgemeinen unter Oxidation zu elementarem Jod und Reduktion zu Penta- bzw. Tetracarbonylchrom(0)-Verbindungen um^[5].

In der Reihe Cr(CO)₅X, [Cr(CO)₅X]⁻, Cr₂(CO)₁₀X und [Cr₂(CO)₁₀X]⁻ (X = CN, SCN, OCN)^[3,6,7] befinden sich in den zweikernigen Komplexen die Pseudo-Halogene analog zu den entsprechenden J-Derivaten in Brückenstellung. Cr(CO)₅NCS ist, wie [Cr(CO)₅NCS]⁻, eine Isothiocyanat-Verbindung mit einer Cr-N-Bindung^[4].

M⁰-Verbindungen können aus Cyanometallaten(0)^[8] sowie aus reinen Dicyclopentadienyl-Komplexen (π-C₅H₅)₂M (M = V, Cr, Fe, Co, Ni) und gemischten Cyclopentadienyl-Metall-Kohlenmonoxidkomplexen^[9,10] synthetisiert werden. Hervorzuheben ist hier besonders die Darstellung des trigonal-bipyramidalen Fe(CO)₂tripy aus [(π-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ und 2,2':6',2''-Terpyridyl (tripy)^[11].

Während Co₂(CO)₈ mit Lewis-Basen zu Co^{II} und Co^I disproportioniert, bildet sich bei der Umsetzung von (C₆H₅)₂Co₂(CO)₄ (C₆H₅ = 1,3-Cyclohexadien) mit 2,2'-Bipyridyl (bipy) oder 1,10-Phenanthrolin (phen) [Co^I(bipy)₃][Co^{-I}(CO)₄] bzw. [Co^I(phen)₃][Co^{-I}(CO)₄]^[12]. Dagegen läßt sich im (nor-C₇H₈)₂Co₂(CO)₄ das Norbornadien nach



ersetzen, womit erstmalig Kobaltcarbonylderivate erhalten wurden, in denen insgesamt vier CO-Gruppen durch N- oder P-Liganden substituiert sind^[12]; sie haben die gleiche Struktur wie Co₂(CO)₈.

Co₂(CO)₄L₂ wird durch J₂ zum kovalenten pentakoordinierten JCo(CO)₂L oxidiert, mit Na-Metall dagegen zum salzartigen tetrakoordinierten Na[Co(CO)₂L] reduziert^[12].

[GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 17. November 1967 in Erlangen und

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 7. Dezember 1967 in Tübingen] [VB 114]

[*] Prof. Dr.-Ing. H. Behrens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] H. Behrens u. H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349 (1961).

[2] H. Behrens u. R. Schwab, Z. Naturforsch. 19b, 768 (1964).

[3] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966).

[4] E. Lindner u. H. Behrens, Spectrochim. Acta 23 A, 3025 (1967).

[5] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967).

[6] H. Behrens, R. Schwab u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 590 (1966).

[7] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1236 (1966).

[8] H. Behrens u. A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 (1965).

[9] H. Behrens u. K. Meyer, Z. Naturforsch. 21b, 489 (1966).

[10] H. Behrens, H. Brandl u. K. Lutz, Z. Naturforsch. 22b, 99 (1967).

[11] H. Behrens u. W. Aquila, Z. Naturforsch. 22b, 454 (1967).

[12] H. Behrens u. W. Aquila, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen

Von G. Ertl[*]

Die Methode der Beugung langsamer Elektronen (LEED) geht bereits auf das klassische Experiment von Davisson und Germer zum Nachweis der Wellennatur des Elektrons zurück, wurde jedoch erst vor wenigen Jahren zu einem brauchbaren Werkzeug zur Erforschung von Vorgängen an reinen Oberflächen weiterentwickelt.

Trifft ein monochromatischer Elektronenstrahl mit Energien zwischen ca. 20 und 300 eV senkrecht auf eine Einkristallfläche auf, so tritt wegen der geringen Eindringtiefe eine Beugung lediglich an den obersten Atomlagen ein. Nach einer Nachbeschleunigung der elastisch gestreuten Elektronen können deshalb auf einem Fluoreszenzschirm Reflexe beobachtet werden, aus deren Position die Elementarzelle der Oberflächenstruktur abgeleitet werden kann. Eine exakte Strukturbestimmung ist leider wegen des Fehlens eines ausreichenden theoretischen Verständnisses noch nicht möglich.

Die Adsorption von Gasen auf reinen Oberflächen führt häufig zum Auftreten neuer zusätzlicher Reflexe im Beugungsbild, die zeigen, daß die Adsorptionsschicht eine geordnete zweidimensionale Überstruktur bildet. In günstigen Fällen können dafür plausible Strukturmodelle angegeben werden, so z.B. bei der Adsorption von Äthylen auf einer (110)-Fläche des Kupfers. Die Bedeckung einer Oberfläche kann auf verschiedene Art fortschreiten: beispielsweise über die Bildung mehrerer verschiedener zweidimensionaler Phasen mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad, die im Übergangsbereich in Form größerer Inseln nebeneinander vorliegen können (O₂ auf (110)-Cu); oder mit einem mehr oder weniger kontinuierlichen Anwachsen des (mikroskopischen) Bedeckungsgrades und laufender Veränderung der Lage der Reflexe (O₂ auf (110)-Pd). Die aufeinanderfolgende Einwirkung verschiedenartiger Teilchensorten kann unter Umständen zur Verdrängung oder zur Bildung geordneter Mischphasen (C + O₂ + (100)-Cu) führen. Zerfallsreaktionen lassen sich an der Veränderung des Beugungsbildes verfolgen (C₂H₄ auf (110)-Ni). Quantitative kinetische Aussagen können über die Messung der Intensität eines bestimmten Reflexes erhalten werden (Reaktion O_{ad} + CO_g → CO_{2,g} auf (110)- und (100)-Cu).

[GDCh-Ortsverband Hannover,
am 16. November 1967]

[VB 123]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Ertl
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21