

Trotzdem zeigen sich Unterschiede in der Bindungsstärke der Si-Si-Bindung in Abhängigkeit von den Substituenten. Die Kraftkonstante f_{SiSi} nimmt bei den Hexahalogendisilanen in der Reihe vom Jod zum Chlor stark zu. In einer Reihe gemischt substituierter Disilan-Derivate (Methyl-chlor-, Methyl-methoxy- und Methyl-dimethylamino-disilane) zeigt sich ebenfalls der große Einfluß der Substituenten auf die SiSi-Kraftkonstante, und zwar in folgender Reihe:



Daraus ist deutlich zu ersehen, daß sich die Si-Si-Bindung um so mehr verstärkt, je höher die Elektronendichte am Silicium wird, was annehmen läßt, daß die zusätzlichen Bindungsanteile durch diese erhöhte Elektronendichte, vermutlich unter Beteiligung von d-Zuständen, zustandekommt.

Verschiebungen im UV-Spektrum sind dagegen im Sinne dieser Reihe nicht exakt nachweisbar. Bathochrome Verschiebungen treten vorzugsweise bei asymmetrischer Substitution ein.

Vergleichbare Effekte zeigen sich auch bei cyclischen Silanen. Bei mehreren Derivaten des Cyclopentasilans (Phenyl-, Methyl-, Methoxy-, Jod- und Butylderivaten, auch gemischt substituierten) wurden keine wesentlichen Verschiebungen im UV-Spektrum festgestellt. Ähnlich wie es jedoch bei kettenförmigen Silanen zu einer starken bathochromen Verschiebung mit steigender Kettenlänge kommt, treten bei Polykondensation von Ringen bathochrome Verschiebungen bis ins Sichtbare auf.

Die chemischen Eigenschaften der Si-Si-Bindung ändern sich ebenfalls mit der Bindungsstärke, obwohl dabei natürlich zusätzliche Einflüsse aus der Art der Reaktion zu berücksichtigen sind. So reagiert die Si-Si-Bindung mit Grignard-Reagentien vorzugsweise nur dann, wenn eine asymmetrische Belastung der Bindung vorliegt, wenn Ringspannung auftritt oder wenn noch zusätzliche Halogenatome am Si vorhanden sind.

[*] Prof. Dr. E. Hengge
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Aktivierungsanalyse von Bor und einigen Elementen der seltenen Erden über die prompten γ -Strahlung nach dem Neutroneneinfang

Von R. Henkelmann (Vortr.) und H.-J. Born[*]

Die prompten γ -Quanten werden 10^{-14} bis 10^{-12} Sekunden nach dem Neutroneneinfang aus dem angeregten Zustand des Zwischenkerns emittiert, wobei die Bindungsenergie des Neutrons (6–8 MeV) frei wird. Der Übergang in den Grundzustand verläuft im allgemeinen über zahlreiche Zwischenzustände, so daß sehr komplexe γ -Spektren entstehen.

Die prompten γ -Strahlung läßt sich hauptsächlich für makroskopische Analysen ausnutzen; sie ist für Spurenbestimmungen nur weniger Elemente geeignet. Die Methode wird mit Vorteil für den Nachweis solcher Elemente verwendet, bei denen eine Bestimmung durch Messung der (n, γ) -Reaktionsprodukte schwierig ist, weil entweder kein geeignetes γ -Spektrum existiert oder weil die betreffenden Halbwertszeiten zu extreme Werte besitzen. Die Methode ist abhängig von dem zur Verfügung stehenden thermischen Neutronenfluß und den Reaktionsquerschnitten der untersuchten Isotopen. Oftmals bildet das Isotop mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt und einer hohen Häufigkeit ein stabiles Reaktionsprodukt (B, Cd, Sm, Gd, Se etc.).

Da die Spektren sehr linienreich sind, wird ein planarer, 13 cm³ großer Ge(Li)-Kristall zusammen mit einem 1600-Kanal-Impulshöhenanalysator zur Aufnahme der γ -Spektren verwendet. Die Auflösung des Detektors liegt für die 661.6-keV-Linie des ¹³⁷Cs bei 4.2 keV. Wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für hochenergetische γ -Quanten werden nur die Spektren im Bereich von 0–1 MeV zur Analyse aufgenommen.

Es wurden die γ -Spektren von 20 Elementen gemessen, und daraus wurden die Erfassungsgrenzen für diese Elemente berechnet und experimentell nachgeprüft. Bei dem zur Verfügung stehenden Neutronenfluß von $1.5 \cdot 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ liegt die Nachweisgrenze für die Elemente B, Cd, Eu, Gd und Sm bei ca. 1 μg , für die Elemente Dy, Er, Hg, In und Sc bei ca. 10 μg , für alle anderen untersuchten Elemente darüber. Mit dieser Methode können Lanthanoide in Mineralien und Bor in Metallen bestimmt werden.

[*] R. Henkelmann und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

Komplexbildung ungesättigter Nitrile mit Carbonylmetall-Verbindungen

Von M. Herberhold (Vortr.) und H. Brabetz[*]

Cyanoolefine lassen sich in Lösung an das photolytisch ($\lambda > 300 \text{ nm}$) aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ entstehende Komplexfragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ anlagern. Dabei hängt es sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch von den sterischen Gegebenheiten an der C=C-Doppelbindung ab, ob das Cyanoolefin über das olefinische π -System [wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$] oder über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe [wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_5)$] koordiniert wird.

Direkte Bestrahlung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von Acrylnitril^[1] oder Crotonitril in Benzol/Hexan führt überwiegend zu π -Komplexbildung, während in THF bei der Verdrängung des Ätherliganden in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$ durch das Nitril bevorzugte Koordination über die Cyangruppe beobachtet wird. Zimtsäurenitril und Fumarsäuredinitril bilden intensiv rote „Nitrilkomplexe“; in beiden Fällen weist die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum auf eine freie *trans*-Doppelbindung hin: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$, $\tau = 5.47$ (C_5H_5 -Protonen/s), 2.64 (1H/d), 3.81 (1H'/d), $J_{\text{H,H}'}$ = 16 Hz; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN})$, $\tau = 5.39$ (C_5H_5 -Protonen/s), 3.48 und 3.64 (2H/AB-System mit Zentrum bei $\tau = 3.56$) $J_{\text{A,B}}$ = 16.5 Hz; Messung in $[\text{D}_6]$ -Aceton. Tetracyanäthylen (TCNE) tritt dagegen als π -gebundenes Olefin in den Komplex ein.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen mit π -gebundenen Cyanoolefinen (L) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]$ -Aceton) eine von der Zahl der Cyangruppen abhängige Verschiebung des Cyclopentadienylprotonensignals nach niedrigerer Feldstärke: $\tau(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.35$ (L = C_2H_4), 5.10 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$), 5.17 und 5.19 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$), 4.84 ($\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$), 4.48 (TCNE).

Zwischen der Kraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen^[2] im IR-Spektrum und der Lage des C_5H_5 -Protonensignals im ¹H-NMR-Spektrum besteht eine in erster Näherung lineare Beziehung. — Wenn das Cyanoolefin über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Nitrilgruppe koordiniert wird, erscheint das C_5H_5 -Protonensignal stets im Bereich $\tau \approx 5.35$ –5.50, der auch für Komplexe des *p*-substituierten Benzonitrils vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z})$ charakteristisch ist (Z = CH_3O , CH_3 , H, CN, NO_2).

In Verbindungen wie $(\text{TCNE})\text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[3] behält das koordinativ gebundene Cyanoolefin seinen Charakter als π -Säure teilweise bei. Dies steht mit der Annahme in Einklang, daß es sich um echte π -Olefinkomplexe handelt.

[*] Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. H. Brabetz
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] M. L. Ziegler u. R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* 4, 1230 (1965).

[2] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4432 (1962).

[3] M. Herberhold, *Angew. Chem.* 80, 314 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 305 (1968).