

interessant: Klare Schichten lassen sich aus beiden Lösungen herstellen; die aus beiden Lösungen erhaltenen Brocken sind jedoch schwarz. Die Differential-Thermoanalyse ergibt ein Kristallisationssignal bei der Keimbildner enthaltenden Substanz und keines bei der Substanz ohne Keimbildner, was dem Verhalten des erschmolzenen Glas-keramik-Ausgangsglases entspricht.

Meinem langjährigen Mitarbeiter P. Hinz sei für die gesamte präparative Arbeit gedankt. – Bei der Aufklärung der Reaktionsprodukte haben mir viele Kollegen des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen., Mainz, mit Diskussionen und Untersuchungen in dankenswerter Weise sehr geholfen. Es waren dies, zusammen mit ihren jeweiligen Mitarbeitern, die Herren Dr. Coenen, Dr. Dörr, Dr. Dutz, Dr. Geffcken, Jene-mann, Kristen, Lindig, Dr. Mulfinger, Dr. Neuroth, Dr. Petzold, Scheidler und Prof. Schröder. Für die nur kurz erwähnten schwierigen Preßversuche bin ich den Herren Dr. Warnach und Ing. Steinhoff zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. März 1970, ergänzt am 26. Februar 1971 [A 817]

[1] ASTM-Designation: C 162–66.

[2] D. R. Secrist u. J. D. Mackenzie, *Modern Aspects Vitreous State* 3, 149 (1964).

[3] W. Hänlein, *Paveaux du IV^e Congrès International du Verre*, Paris 1956, S. 419.

[4] W. Kern, *RCA-Rev.* 29, 525 (1968).

[5] H. Schroeder, *Optica Acta* 9, 249 (1962).

[6] H. Schröder u. G. Gliemeroth, *Franz. Pat.* 1524490 (1967), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

[7] R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 344 (1969).

[8] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[9] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 201 (1965).

[10] D. C. Bradley, *Progr. Inorg. Chem.* 2, 303 (1960).

[11] D. C. Bradley in F. G. A. Stone u. W. A. G. Graham: *Inorganic Poly-mers*. Academic Press, New York 1962, S. 410; *Coord. Chem. Rev.* 2, 299 (1967).

[12] R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta* 1, 99 (1967).

[13] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*. Bd. VI/2, Sauerstoffverbindungen I, Teil 2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.

[14] G. F. Hüttig, H. Wörl u. H. H. Weitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 283, 207 (1956).

[15] R. J. Bratton, *Ceram. Bull.* 48, 759 (1969).

[16] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*. Bd. VI/2, Sauerstoffverbindungen I, Teil 2, S. 133. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.

[17] K. S. Mazdiasni, R. T. Dollof u. J. S. Smith II, *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 523 (1969); 53, 91 (1970).

[18] Dr. G. Bayer, ETH Zürich, persönliche Mitteilung.

[19] Aufdampfglas 8329 Schott-Datenblatt: H. Dutz, H. O. Mulfinger u. G. Krolla, *Belg. Pat.* 727217 (1969); Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

[20] H. Dislich, P. Hinz u. R. Kaufmann, *DAS* 1941191 (1969), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

[21] H. Schroeder in G. Hass: *Physics of Thin Films*. Academic Press, New York 1969, Bd. 5, S. 87.

[22] H. Dislich, *Glastechn. Ber.* 44, 1 (1969).

[23] Dr. H. Y. Oei, Metallgesellschaft Frankfurt/Main, persönliche Mit-teilung.

[24] W. Sack, *Chem.-Ing.-Techn.* 37, 1154 (1965).

[25] J. Petzoldt, *Franz. Pat.* 1583934 (1968), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

[26] W. Sack, H. Scheidler u. J. Petzoldt, *Franz. Pat.* 1562377 (1968), Jenaer Glaswerk Schott und Gen.

ZUSCHRIFTEN

Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung in Polysilanen^[1]

Von Hans Bock und Walther Enßlin^[*]

Lineare Methylpolysilane $H_3C-[Si(CH_3)_2]_k-CH_3$ werden mit wachsender Kettenlänge k leichter anregbar: Die langwelligen UV-Banden nähern sich dem Rande des sichtbaren Spektralbereiches^[2, 3], und die massenspektroskopisch bestimmten ersten Ionisierungsenergien IE_1 ^[2, 3] liegen jeweils niedriger als die entsprechende Polyene. Die unterschiedlichen IE_1 -Werte wurden bislang mit dem für Alkane entwickelten „Sandorfy C“-Modell interpretiert^[2], welches σ -Molekülorbitale durch Linearkombinationen von sp^3 -Hybridorbitalen annähert (Abb. 1).

Das zugrundeliegende Rechenverfahren liefert je nach der Größe des (empirisch geeichten) Verhältnisses $m = \beta_{\text{geminal}} : \beta_{\text{vicinal}}$ ^[4] eine unsymmetrische Aufspaltung der Eigenwerte ϵ_n (Abb. 1: ϵ_1 und ϵ_2) relativ zu α_{SiSi} . Zur Überprüfung des Aufspaltungsschemas war es interessant, auch höhere Ionisierungsenergien IE_n ($n > 1$) von Polysilanen zu mes-sen.

[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Enßlin
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Straße 14

Die Photoelektronen(PE)-Spektrometrie liefert Energie-differenzen IE_n zwischen dem Grundzustand des Neutral-moleküls und den Zuständen seines Radikalkations, die

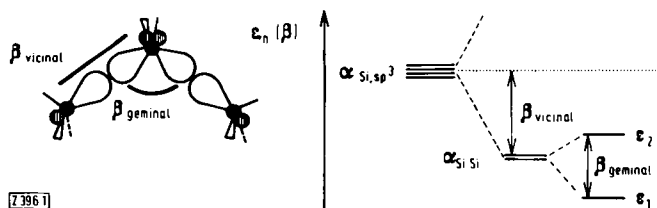


Abb. 1. Linearkombination und Eigenwertschema nach dem „Sandorfy C“-Modell.

bei Gültigkeit des Theorems von Koopmans^[5] mit den negativen SCF-Eigenwerten ϵ_n der Grundzustands-Molekül-orbitale korreliert werden können. Die PE-Spektren^[6] der linearen ($k = 1, 2, 3, 4$) Methylsilane, des verzweigten Tetra-kis(trimethylsilyl)silans sowie der cyclischen Derivate $[Si(CH_3)_2]_r$ ($r = 5, 6$) zeigt Abb. 2; die zugehörigen Zahlen-werte enthält Tabelle 1.

Der Vergleich der PE-Spektren von Tetramethylsilan und Hexamethyldisilan ergibt, daß in letzterem vor den weit-gehend unveränderten, intensiven „SiC“- und „CH“-Ge-

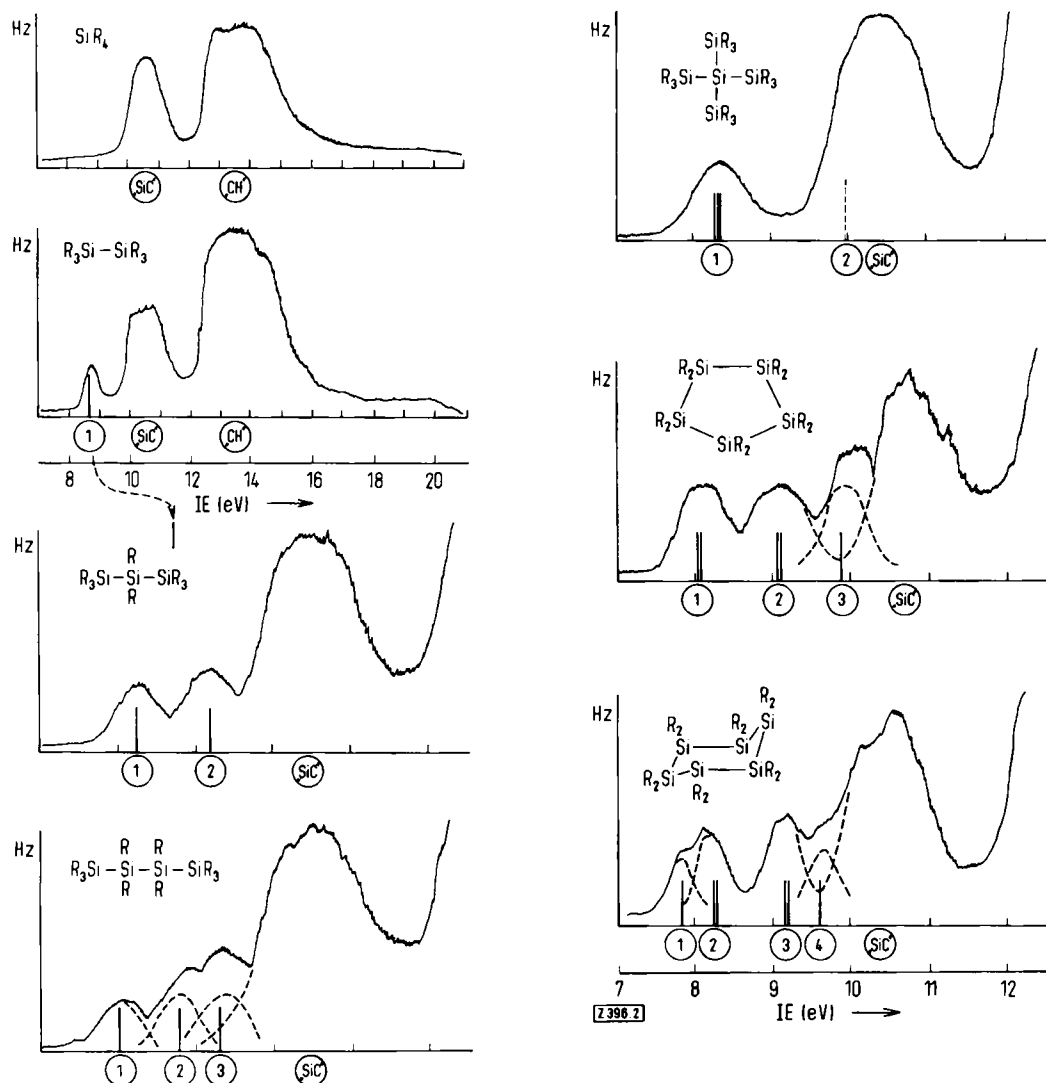


Abb. 2. PE-Spektren linearer, verzweigter und cyclischer Methylsilane ($R = CH_3$).

birgen eine abgesetzte Bande liegt, die der Ionisierung aus einem Molekülorbital mit überwiegendem SiSi-Anteil zuzuschreiben ist. Diese Zuordnung wird durch das Auftre-

titätsmuster 2:2:1 (D_{3h} : $e'_1 + e'_2 + a'_1$) und 1:2:2:1 (Sesselform D_{3d} : $a_{1u} + e_g + e_u + a_{1g}$) zeigen, wobei die jeweils letzte Bande in den Anstieg des „SiC“-Gebirges fällt und daher in ihrer Intensität verfälscht wird.

Diese Befunde lassen sich in einem einfachen LCBO (linear combination of bond orbital)-Modell (Abb. 3) rationalisieren.

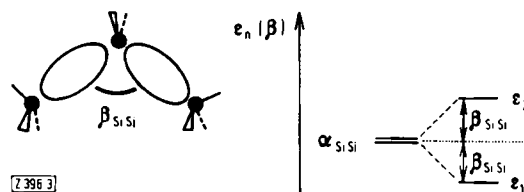


Abb. 3. Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung und Eigenwertschema nach dem LCBO-Modell.

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n (eV) der PE-Banden n.

Verbindung		①	②	③	④	SiC
$R-(SiR_2)_k-R$	$k=1$					10.5
	$k=2$	8.69				10.4
	$k=3$	8.19	9.14			10.4
	$k=4$	7.98	8.76	9.30		10.5
$Si(SiR_3)_4$ $(SiR_2)_r$		8.24	(9.9)			10.4
	$r=5$	7.94	8.91	9.80		10.7
	$r=6$	7.79	8.16	9.12	9.78	10.4

ten von zwei und drei Banden vergleichbarer Intensität in den PE-Spektren der Silan-Ketten mit $k=3$ und $k=4$ bestätigt. Die Erhaltung des Schwerpunktes bei dieser „Aufspaltung“ belegt zugleich, daß „SiC“- und „CH“-Anteile in den „SiSi“-Molekülorbitalen vernachlässigbar sind. Für das Tetrasilylsilan wird wegen der Tetraeder-Symmetrie des Si_5 -Gerüsts eine 3:1-Aufspaltung in t_2 - und a_1 -Molekülorbitale erwartet; im PE-Spektrum liegt die t_2 -Bande bei 8.24 eV, und die a_1 -Bande ist im „SiC“-Gebirge bei etwa 9.9 eV angedeutet. Die cyclischen Silane sollten inten-

Die interne Parametrisierung erfolgt mit der Ionisierungsenergie von Hexamethyldisilan ($IE_1 = 8.69 \text{ eV} = \alpha_{SiSi}$), die zugleich Randgruppen-Effekte und andere vernachlässigte Wechselwirkungen absorbiert. Die Eigenwert-Koeffizienten x_n der Orbital-Eigenwerte $\epsilon_n = \alpha_{SiSi} + x_n \beta_{SiSi}$ lassen sich HMO-Tabellen^[7] entnehmen. Die resultierende Regressionsgerade (Abb. 4)

$$IE_n = 8.69 \text{ eV} + x_n 0.5 \text{ eV}$$

hat die geringe Standardabweichung $SE = 0.02 \text{ eV}$.

Aus der vorzüglichen Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Größen (Abb. 4) folgt:

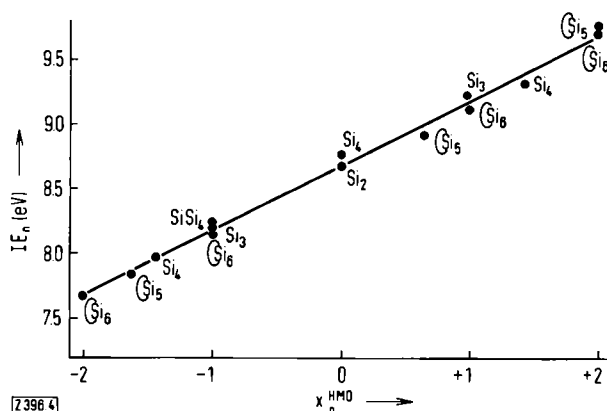


Abb. 4. Korrelation der vertikalen Ionisierungsenergien $IE(eV)$ linearer, verzweigter und cyclischer Polysilane mit HMO-Eigenwert-Koeffizienten x_n .

Die Delokalisation von Elektronen auch in σ -Gerüsten wird bei den Methylpolysilanen in besonderer Weise durchsichtig, da sich die PE-Ionisierungsenergien mit einem einfachen Modell erfassen lassen. Dabei spricht die Anwendbarkeit des Theorems von Koopmans für eine vergleichbare Stabilisierung der Radikalkationenzustände geradkettiger, verzweigter und cyclischer Methylpolysilane. Da die verwendete LCBO-Näherung jenen Grenzfall der „Sandorfy C“-Methode darstellt, bei dem das Verhältnis $\beta_{\text{geminal}}:\beta_{\text{vicinal}}$ gegen Null strebt, d. h. β_{vicinal} sehr groß wird, muß der Einfluß antibindender Molekülorbitale geeigneter Symmetrie vernachlässigbar klein sein. Ein Bindungsanteil unbesetzter Silicium-Atomorbitale von π -Symmetrie läßt sich wegen der Erhaltung des Schwerpunktes α_{SiSi} in den Aufspaltungsschemata ebenfalls ausschließen.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 396]

[1] 3. Mitteilung über Photoelektronen-Spektroskopie und Moleküleigenschaften. – 2. Mitteilung: H. Bock u. W. Fuß, *Angew. Chem.* 83, 169 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 182 (1971).

[2] C. G. Pitt, M. M. Bursey u. P. F. Rogerson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 519 (1970), sowie dort zitierte Literatur.

[3] W. Enßlin, Diplomarbeit, Universität München 1969.

[4] Das Verhältnis $m = \beta_{\text{geminal}}:\beta_{\text{vicinal}}$ beträgt für Alkane $m = 0.34_{65}$ [K. Fukui, H. Kato u. T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 1197 (1960)] und für Silane $m = 0.34_{58}$ [2]. Die hierdurch bedingte Unsymmetrie ist jedoch nur gering, da in die Rechnung $m^2/2 = 0.06$ eingeht.

[5] T. Koopmans, *Physica I*, 104 (1933); W. G. Richards, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 2, 419 (1969).

[6] Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-16-Gerät (He I-Lampe, elektrostatisches Sektorfeld 127°) aufgenommen. Alle angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf vertikale Ionisierungsenergien.

[7] Vgl. z. B. E. Heilbronner u. H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III: Tabellen berechneter und experimenteller Größen. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

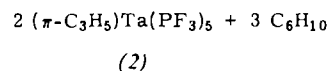
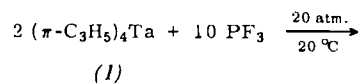
π -Allyl-pentakis(trifluorophosphan)tantal(0)^[1]

Von Thomas Kruck und Hans-Ulrich Hempel^[*]

Trifluorophosphan-Komplexe sind bislang von Übergangsmetallen der 6. bis 8. Nebengruppe bekannt^[2]. Uns gelang jetzt erstmals die Darstellung eines PF_3 -Komplexes von einem Metall der 5. Nebengruppe durch Umsetzung einer

[*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. H.-U. Hempel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Haedenkampstraße 2

ätherischen Lösung von Tetrakis(π -allyl)tantal^[3] (1) mit überschüssigem Trifluorophosphan unter Druck, wobei π -Allyl-pentakis(trifluorophosphan)tantal(0) (2) entsteht.



Die Verbindung (2) sublimiert bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr und bildet rubinrote Kristalle, die bei -35°C unter Stickstoff unzerstört aufbewahrt werden können. In festem Zustand ist (2) bei Raumtemperatur einige Zeit an der Luft stabil, zersetzt sich jedoch auch unter Stickstoff bei 20°C innerhalb weniger Tage.

Das Massenspektrum von (2) zeigt bei 20 eV das Molekülion bei $m/e = 662$ sowie Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung der PF_3 -Gruppen entstehen^[4].

Die zunächst anhand der Edelgasregel gemachte Annahme einer symmetrisch gebundenen π -Allylgruppe wird durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, das drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:2 bei $\tau = 5.47$ (meso), 7.50 (syn) und 8.68 (anti) aufweist^[5].

Der Habitus der P—F-Schwingungen im IR-Spektrum ähnelt dem der Halogeno-pentakis(trifluorophosphan)-Komplexe des Rheniums^[6]. Das macht eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnung der PF_3 -Gruppen wahrscheinlich, wobei die Allylgruppe über der Grundfläche der Pyramide stehen sollte.

Versuche, alle vier Allylgruppen mit Trifluorophosphan unter Bildung der Spezies $[\text{Ta}(\text{PF}_3)_6]$ zu verdrängen, blieben bislang erfolglos. Auch Umsetzungen unter erhöhtem Druck von (1) mit PF_3/H_2 -Gemischen, die zu $\text{HTa}(\text{PF}_3)_6$ hätten führen können, lieferten lediglich metallisches Tantal und Propan.

Eingegangen am 19. März 1971 [Z 399]

[1] 28. Mitteilung über Trifluorophosphanmetall-Komplexe. – 27. Mitteilung: Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung u. H. Blume, *Angew. Chem.* 81, 533 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 522 (1969).

[2] Th. Kruck, *Angew. Chem.* 79, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 53 (1967).

[3] E. Steinrück, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1966.

[4] Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

[5] Herrn Dr. P. Junkes danken wir für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

[6] A. Engelmann, Dissertation, Technische Hochschule München 1970.

Darstellung einiger Hydrazin-Derivate mit Stickstoff-Schwefel-Bindungen^{[**][1]}

Von Karl-Heinz Linke, Rudolf Bimczok und Herbert Lingmann^[*]

Diels und Wulff^[2] konnten Äthanthiol an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters zu 1-Äthansulphenyl-hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester addieren. Unser Versuch, diese Verbindung durch Umset-

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dipl.-Chem. R. Bimczok und Dr. H. Lingmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.