

6. Abschließende Bemerkungen

Es gibt bis heute keine systematische experimentelle oder theoretische Untersuchung über die gleichzeitige Kondensation von Metallen, Edelgasen und organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen. Jedoch sollte es nicht allzu schwierig sein, die hier dargelegten theoretischen Ansätze auf den Fall der Cokondensation zu erweitern.

Aber auch aus der einfachen Einkomponenten-Theorie können einige Schlüsse abgeleitet werden. So wird bei der Reaktion eines Metallatoms mit einem gleichzeitig kondensierenden Molekül jedenfalls eine neue Oberfläche gebildet, die im allgemeinen eine neue Diffusionsenergie haben wird. Man kann dann in allen Fällen die Aufdampfrate und die Unterlagetemperatur so wählen, daß die Induktionszeit und die zugehörige Monomerenkonzentration die für die Reaktion optimalen Werte annehmen:

$$\begin{aligned} J_{\text{imp}} &= n_1/\tau \\ T &= (E_{\text{diff}}/k)/\ln(8a \cdot s \cdot v_{\text{diff}} \cdot n_1 \cdot \tau) \end{aligned} \quad (12)$$

Ob es möglich ist, Reaktionen mit Zwillingen, Drillingen oder höheren Polymeren experimentell zu verwirklichen, oder ob man die Bedingungen für derartige Reaktionen theoretisch vorhersagen kann, muß in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden.

Eingegangen am 29. Juli 1974 [A 49]

- [1] P. L. Timms, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **14**, 121 (1972); *J. Chem. Educ.* **49**, 782 (1972); *Angew. Chem.* **87**, Nr. 9 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* **14**, Nr. 5 (1975).
- [2] H. Mayer in H. G. Schneider u. V. Ruth: *Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971, S. 63.
- [3] R. Niedermayer, *Krist. Tech.* **5**, 2 (1970).
- [4] Überblick: J. A. Venables u. G. L. Price in J. W. Matthews: *Epitaxy, Kap. 4*, im Druck.
- [5] R. Niedermayer in H. G. Schneider u. V. Ruth: *Advances in Epitaxy and Endotaxy*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974, S. 21.

- [6] A. Mlynčák, Dissertation, Universität Bochum 1974.
- [7] P. W. Steinhage, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1969.
- [8] H. Schmeißer u. M. Harsdorff, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1896 (1970).
- [9] H. J. Stowell, *Thin Solid Films* **21**, 91 (1974).
- [10] E. Bauer, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* **110**, 372, 395 (1958).
- [11] F. C. Frank u. J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 205, 217 (1949).
- [12] R. Niedermayer, *Thin Solid Films* **1**, 25 (1968).
- [13] V. N. E. Robinson u. J. L. Robins, *Thin Solid Films* **20**, 155 (1974); zit. Lit.
- [14] A. J. Donohoe u. J. L. Robins, *J. Cryst. Growth* **17**, 70 (1972).
- [15] V. Halpern, *J. Appl. Phys.* **40**, 4627 (1969).
- [16] K. J. Routledge u. H. J. Stowell, *Thin Solid Films* **6**, 407 (1970).
- [17] A. Höltig, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1969.

Symbolliste

Δ_0 :	Verdampfungswärme
E_{des} :	Desorptionsenergie
E_{diff} :	Diffusionsenergie
T :	Temperatur der Unterlage
k :	Boltzmann-Konstante
γ, J_{imp} :	Aufdampfrate
α_{des} :	Desorptionswahrscheinlichkeit
t :	Zeit
B_i :	Zeichen für eine Insel aus i Atomen
n_i :	Konzentration der Inseln B_i
J_i :	Wachstumswahrscheinlichkeit einer Insel B_i
α_i :	Zerfallswahrscheinlichkeit einer Insel B_i
N_c :	Gesamtzahl stabiler Inseln
N_s :	Zahl der kondensierten Atome
\dot{N}_c :	Kombinationsgeschwindigkeit
j^* :	kritische Keimgröße
$\langle i \rangle$:	mittlere Inselgröße
N_{stat} :	maximale Konzentration stabiler Inseln
r :	mittlerer Inselradius
r_{sat} :	mittlerer Inselradius bei maximaler Inselzahl
n_{1stat} :	stationäre Monomerenkonzentration im Desorptionsgleichgewicht
$n_{\text{1(max)}}$:	maximale Monomerenkonzentration
τ :	Induktionszeit
a :	Abstand zwischen den Adsorptionsplätzen
v_{diff} :	Diffusionsfrequenz
s :	Wirkungsquerschnitt für die Zwillingsbildung

Produktion und Kondensation von Metalldämpfen in großen Mengen^{**}

Von Walter Reichelt^{*}

1. Einleitung

Wer häufig Arbeiten zur Verdampfung oder zur Zerstäubung von Metall unter verringertem Druck ausführt, kennt die Tatsache, daß die erzeugten Metalldämpfe mit organischen Komponenten im Restgas reagieren können. Das Restgas in der Arbeitskammer kann z. B. Paraffinöle enthalten, wenn die Abschirmung zwischen Diffusionsspumpe und Kammer unzurei-

chend ist. Die Bildung von Reaktionsprodukten läßt sich häufig schon am Geruch erkennen.

Nicht immer sind Reaktionen dieser Art unerwünscht. Wenn Metallatome mit organischen Verbindungen in größerem Maßstab umgesetzt werden sollen, müssen leistungsfähige Quellen für Metalldämpfe vorhanden sein. Im folgenden sind einige der dazu nötigen Überlegungen angedeutet.

2. Bindungsenergie und Verdampfungsgeschwindigkeit

Wichtig für die Praxis ist die Kenntnis der Verdampfungsgeschwindigkeit, die sich letztlich auf die Bindungsenergie des Metalls zurückführen lässt. Makroskopische Materialkonstan-

[*] Dr. W. Reichelt
W. C. Heraeus GmbH
645 Hanau, Postfach 169

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

ten, die von der Bindungsenergie abhängen, sind u. a. Schmelzpunkt und Verdampfungswärme. Mit zuverlässigen Werten der Verdampfungswärme eines Metalls können Dampfdrucke für beliebige Temperaturen berechnet werden. Aus den Dampfdruckwerten lassen sich nach der Formel von Hertz Verdampfungsgeschwindigkeiten ableiten:

$$G = \alpha \cdot p_s \sqrt{M/(2\pi RT)}$$

G: Verdampfungsgeschwindigkeit [$\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]; p_s : Sättigungsdampfdruck; M: Molekulargewicht; α : Langmuir-Koeffizient (nahezu 1 für die meisten in der Praxis interessierenden Metalle bei Verdampfung aus der Schmelze)

Die Dampfdruckwerte in der Literatur stimmen keineswegs immer überein. Zur Abschätzung der Fehler kann die Theorie der Bindungsenergie von Metallen herangezogen werden. Für einige in diesem Zusammenhang interessierende Metalle sind

Tabelle 1. Temperaturen, bei denen die aufgeführten Metalle den Dampfdruck 1 Torr erreichen.

Metall	[1]	T [°C] [2]	[3]
Ti	—	2180	2191
Cr	1578	1610	1695
Mo	3118	3300	3280
W	—	3980	3874
Fe	1798	1780	1790
Ni	2730	1800	1408
Co	—	1910	1471
Pt	2646	2600	2531

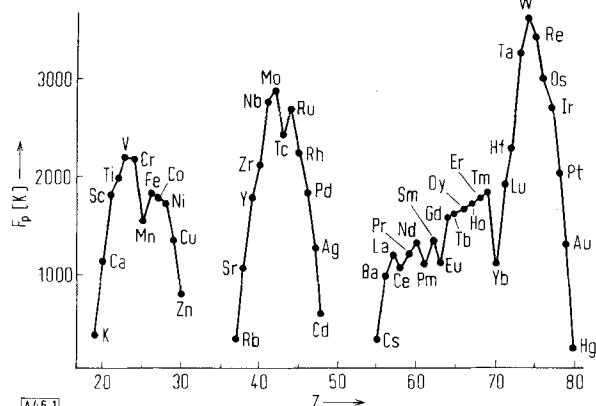


Abb. 1. Schmelzpunkte F_p als Funktion der Ordnungszahl Z.

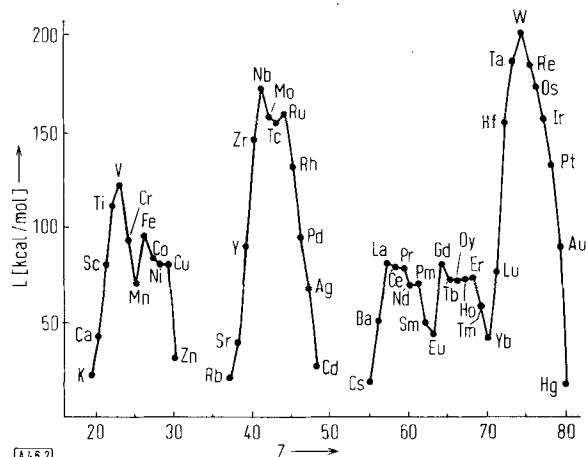


Abb. 2. Sublimationswärmen L als Funktion der Ordnungszahl Z.

in Tabelle 1 die Temperaturen angegeben, bei denen der Dampfdruck 1 Torr beträgt; in Abb. 1 und 2 sind Schmelzpunkte bzw. Sublimationswärmnen zusammengestellt.

3. Elektronenstrahlverdampfung

3.1. Das Tiegelmaterial

Die größten Verdampfungsgeschwindigkeiten sind durch Elektronenstrahlverdampfung möglich. Kritisch ist die Wahl des Tiegelmaterials, da bei diesem Verfahren das Metall im allgemeinen geschmolzen wird. Zwar kann in jedem Falle ein wassergekühlter Kupfertiegel verwendet werden, doch muß die Kühlung für einige Metalle, z. B. Aluminium, trotz der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers außerordentlich stark sein, damit sich keine intermetallischen Verbindungen bilden. Außerdem treten bei wassergekühlten Kupfertiegeln hohe Energieverluste auf, weil der hohe Temperaturgradient an der Grenze zwischen Schmelze und festem Kupfer und der niedrige Temperaturgradient im festen Kupfer aufrecht erhalten werden müssen. Die Erfahrung lehrt, daß der Energieverlust bei einem wassergekühlten Kupfertiegel 10- bis 30mal höher als bei einem Keramikiegel ist.

Keramisches Material für Tiegel muß so ausgewählt werden, daß es nur an der Oberfläche vom geschmolzenen Metall angegriffen wird. Hier gibt es große Unterschiede. Beispielsweise reagiert geschmolzenes Aluminium mit Quarz während der ersten Betriebsstunden des Tiegels zu einer festen Verbindung. Diese wird einige mm dick und bildet dann eine ausgezeichnete Schutzschicht gegen weiteren Angriff.

Zufriedenstellende Lösungen gibt es für die Metalle Cr, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au und die Pt-Metalle. Einige der Seltenerdmetalloxide sind gegen Metallschmelzen sehr beständig. Auch Tiegel aus Mullit und Sillimanit können erfolgreich verwendet werden.

3.2. Leistungsdichte des Elektronenstrahls

Bei Anwendung eines Elektronenstrahls mit hoher Leistungsdichte kann die Energieübertragung auf ein sehr kleines Volumenelement der zu verdampfenden Substanz begrenzt werden. Dadurch ergibt sich ein hoher Wirkungsgrad. Allerdings darf die Leistungsdichte nicht beliebig gesteigert werden, da durch einen zu hohen Dampfdruck im Brennfleck des Strahls flüssige Teilchen aus der Schmelze herausgeschleudert werden können.

3.3. Energiebilanz für die Apparatur

Um 1 cm^3 Nickel in einer Sekunde (8.9 g/s) oder 32 kg/h zu verdampfen, ist eine Verdampfungsleistung von 13 kcal/s oder 57 kW erforderlich. In der Praxis braucht man für die Verdampfung von 32 kg Nickel in der Stunde eine Apparatur mit einer Gesamtleistung von etwa 160 kW. Diese Leistung kann durch vier Elektronenstrahlkanonen von je 40 kW erbracht werden. Tabelle 2 enthält eine näherungsweise Aufteilung der Gesamtleistung. Der Wirkungsgrad beträgt etwa 35%.

Analoge Leistungsbilanzen ergeben sich für Metalle mit Sublimationswärmnen zwischen 70 und 120 kcal/mol (siehe Abb. 2; die Sublimationswärme von Nickel beträgt 81 kcal/mol).

Tabelle 2. Aufteilung der Gesamtleistung für die Verdampfung von Nickel mit einer Elektronenstrahlkanone.

Hochspannungsgleichrichter	9 %
Elektronenstrahlkanonen (Heizung der Kathoden, Magnetfelder für die Strahlablenkung)	6 %
Ionisation und Röntgen-Strahlung	4 %
Wärmeleitung durch den Tiegel (bei Verwendung eines Keramiktiegels)	18 %
Wärmestrahlung von der Oberfläche der Schmelze	10 %
Elektronenrückstreuung	18 %
Summe der Leistungsverluste	65 %
Verdampfung	35 %

Bei hochschmelzenden Metallen, z.B. W, Ta und Re, sind die Verluste durch Wärmeleitung, Strahlung und Rückstreuung größer. Die Abhängigkeit der Verluste durch Elektronenrückstreuung vom Einfallswinkel, von der Primärenergie der Elektronen sowie von der Ordnungszahl und dem Phasenzustand des Metalls hat Sommerkamp^[4] untersucht. Abb. 3 zeigt den Leistungsverlust durch Elektronenrückstreuung als Funktion der Ordnungszahl. Für die hochschmelzenden Metalle Hf, Ta, W und Re beträgt die zurückgestreute Intensität ungefähr 38 %.

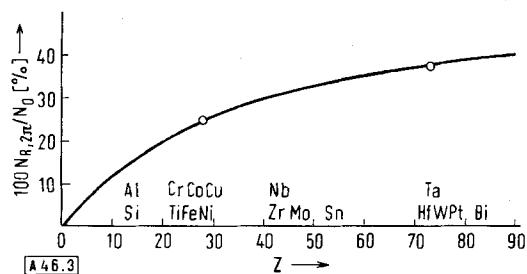


Abb. 3. Leistungsverlust durch Elektronenrückstreuung (Leistungsverhältnis $N_{R,2\pi}/N_0$) als Funktion der Ordnungszahl Z. $E_0 = 10 \text{ keV}$, senkrechter Einfall des Elektronenstrahls.

3.4. Störungen

Parasitäre Elektronen und Röntgen-Strahlen, die durch den Aufprall der Elektronen auf das Metall im Tiegel entstehen, können Störungen bewirken, wenn die freigesetzten Metallatome anschließend mit vorgelegten Substanzen umgesetzt werden sollen.

Parasitäre Elektronen lassen sich durch zusätzliche Magnetfelder oder durch ein negativ geladenes Metallnetz beseitigen. Am wirksamsten ist es allerdings, den Tiegel gegenüber der Kondensationsfläche positiv aufzuladen.

Röntgen-Strahlen können durch Herabsetzung der Beschleunigungsspannung unter die Schwellspannung für die Erzeugung von charakteristischen Röntgen-Strahlen weitgehend vermieden werden. Bei einer Erniedrigung der Spannung muß die Stromstärke erhöht werden, um die gleiche Strahlleistung zu erhalten. Das ist durch die Verwendung einer großflächigen Kathode möglich.

3.5. Typen technischer Elektronenstrahlkanonen

Eine Hochleistungselektronenstrahlkanone (Abb. 4) ist im allgemeinen mit einer indirekt geheizten Kathode vom Blocktyp sowie einer Hilfskathode vom Spiraltyp ausgestattet.

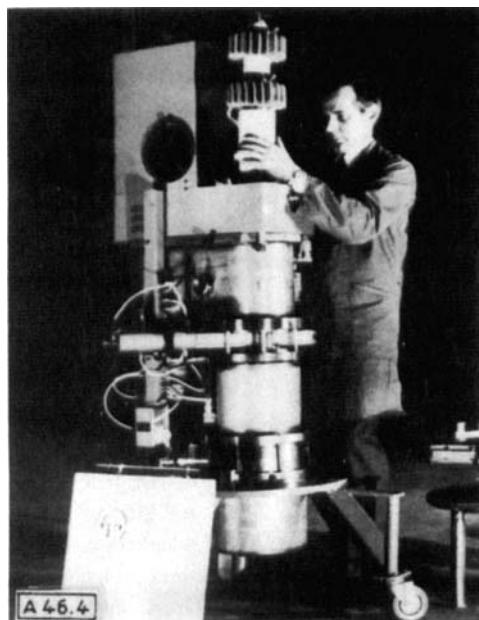


Abb. 4. Hochleistungselektronenstrahlkanone 250 kW.

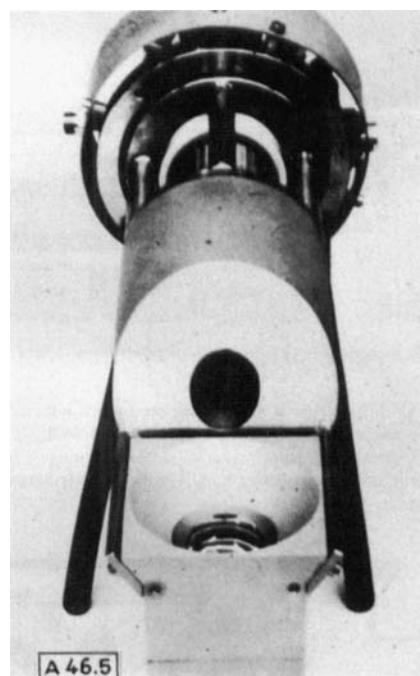


Abb. 5. Elektronenstrahlkanone 30 kW.

Die abgebildete Kanone ist für eine Leistung von 250 kW bei einer Beschleunigungsspannung von 22 keV ausgelegt; der Strahlstrom kann maximal 11 A erreichen. Die Perveanz, eine aus dem Raumladungsgesetz abgeleitete Größe, die die Güte einer Kanone charakterisiert, beträgt $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ A/V}^{3/2}$. Der Strahlerzeugungsraum wird mit einer Hilfsdiffusionspumpe evakuiert. Zwei Fokussierungsspulen formen den Strahl, und eine dritte Spule am unteren Ende der Kanone lenkt ihn ab.

Abb. 5 zeigt eine Kanone mittlerer Leistung (30 kW bei 20 keV). Ein wassergekühlter Tiegel ist direkt mit der Kanone verbunden.

Im Gegensatz zu diesen zylindrischen Kanonen gibt es Varianten (Abb. 6), bei denen die Kathode ein gerader Draht ist.

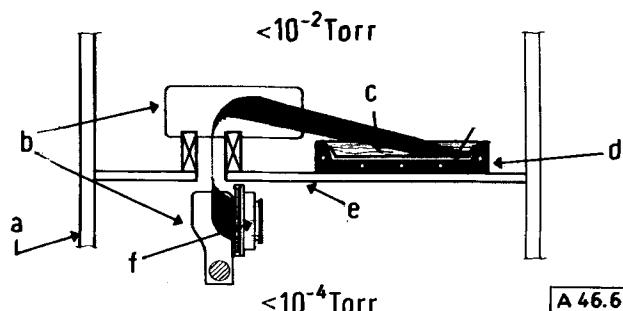


Abb. 6. Schema einer Elektronenstrahlkanone mit linearer Kathode. a) Wände des Rezipienten, b) Strahlablenkungssystem, c) Schmelze, d) wassergekühlter Tiegel, e) vakuumdichte Wand, f) Elektronenstrahlkanone.

Die Kanone enthält eine zur Kathode parallele lineare Wehnelt-Elektrode und eine dazu parallele lineare Anode. Um die Kathode gegen Ionen und Metallspritzer zu schützen, wird der Strahl um 270° abgelenkt. Bei dieser Konstruktion kann der Strahlerzeugungsraum durch eine Hilfspumpe ebenfalls auf einen niedrigeren Druck evakuiert werden als der Tiegelraum.

Die Lebensdauer einer Spiralkathode kann bei 50 h liegen, die einer Blockkathode bei 200 h.

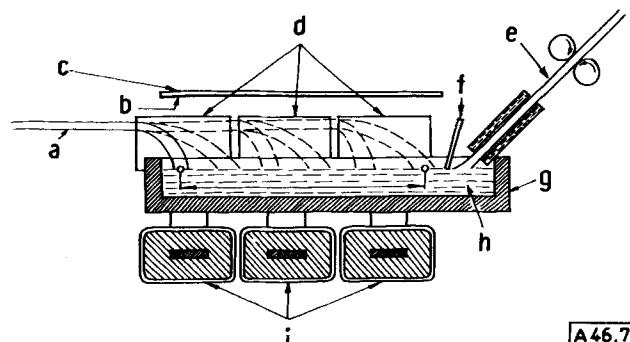


Abb. 7. Elektronenstrahlverdampfer-Einheit mit einer Elektronenstrahlkanone. a) Elektronenstrahl, b) aufgedampfte Schicht, c) Stahlband, d) Polschuhe der Strahlablenkungsmagnete, e) Nachschubeinrichtung für das Verdampfungsmaterial, f) Abschirmung, g) Tiegel, h) Verdampfungsmaterial, i) Magnetspulen (System M. v. Ardenne).

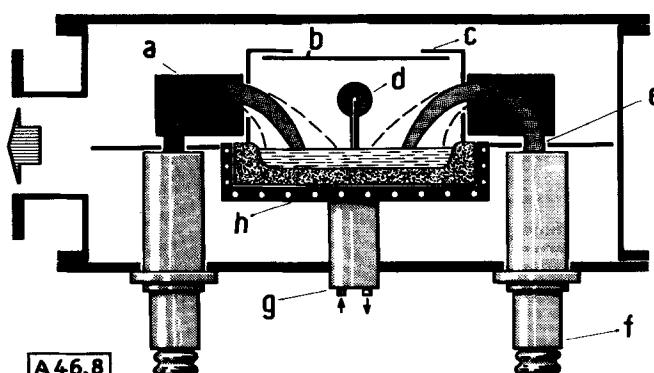


Abb. 8. Elektronenstrahlverdampfer-Einheit mit zwei Elektronenstrahlkanonen. a) Polschuhe der Strahlablenkungsmagnete, b) Stahlband, c) Abschirmung, d) Nachschubeinrichtung für das Verdampfungsmaterial, e) Elektronenstrahl, f) getrennt evakuierte Elektronenstrahlkanone vom Pierce-Typ, g) wassergekühlter Tiegelhalter, h) Keramiktiegel.

Die zylindrischen wie auch die linearen Elektronenstrahlkanonen lassen sich in Verbindung mit dem einen oder anderen der folgenden Systeme verwenden: In Abb. 7 befindet sich links eine einzige Elektronenstrahlkanone; der Elektronen-

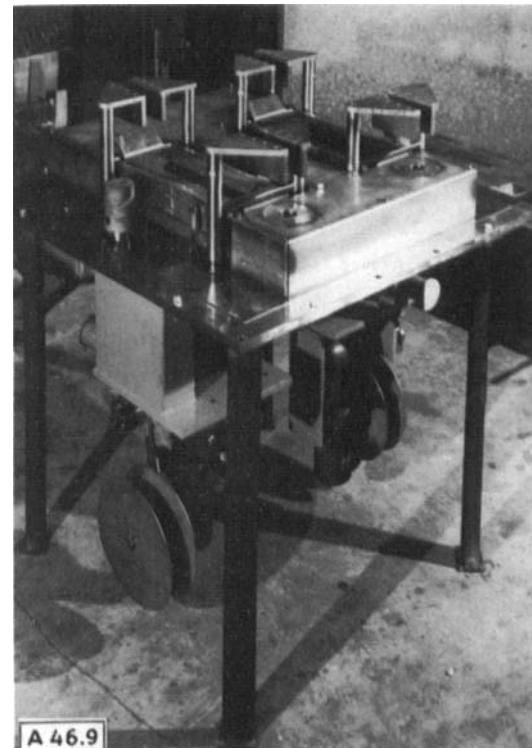


Abb. 9. Elektronenstrahlverdampfer-Einheit mit vier Elektronenstrahlkanonen.

strahl wird durch abwechselnde Betätigung der drei Ablenkspulen auf die Badoberfläche gelenkt. Das Material wird in fester Form von rechts in die Schmelze nachgeführt.

Abb. 8 zeigt eine Anordnung, bei der die Strahlen ebenfalls durch Magnetfelder, aber in geringerem Maße, seitlich abgelenkt werden. In Abb. 9 ist eine 120-kW-Verdampfereinheit mit vier getrennt evakuierten Elektronenstrahlkanonen wiedergegeben. Das zu verdampfende Material wird in Drahtform unmittelbar aus der Atmosphäre zugeführt.

4. Zerstäubungsprozesse (Sputtering)

Timms^[5] weist in seiner ausführlichen Mitteilung über die Anwendung von Metallatomen für chemische Synthesen darauf hin, daß die Kathodenerstreuung von Metallen für diese Zwecke bisher noch keine Bedeutung hatte.

Lange Zeit verbot die niedrige Zerstäubungsgeschwindigkeit die Anwendung dieser Methode. Erst in den letzten Jahren sind große Fortschritte erzielt worden. Für die Zerstäubung von Metallen (z. B. Ta, Mo, W und Re) in großen Mengen eignen sich Drücke von 10^{-2} bis 10^{-4} Torr („Plasmazerstäubung“). Das Plasma wird durch ein elektromagnetisches Feld mit Frequenzen von 5 bis 30 MHz erzeugt.

Es gibt zwei mögliche Anordnungen: In Abb. 10, linker Teil, ist eine Apparatur gezeigt, bei der sich die Hochfrequenzspule außerhalb eines Glaszyinders befindet und elektrodenlos ein Argon-Plasma erzeugt. Ein negativ geladenes Target im Behälter wird mit Argon-Ionen beschossen; das zerstäubte Material wird auf koaxial angeordneten Trägern kondensiert. Größere Plasmadichten können mit der im rechten Teil von Abb. 10 gezeigten Apparatur erreicht werden. Hier befindet sich innerhalb der Kammer eine Hochfrequenzspule, die aus dem Material besteht, das zerstäubt werden soll. Bei Metallen mit niedri-

gem Schmelzpunkt muß die Spule gekühlt werden. Sie braucht nicht unbedingt zylindrisch zu sein, sondern kann aus linearen Teilen bestehen, so daß fast alle interessierenden Metalle, z. B. die Übergangsmetalle, in einer solchen Apparatur zerstäubt werden können.

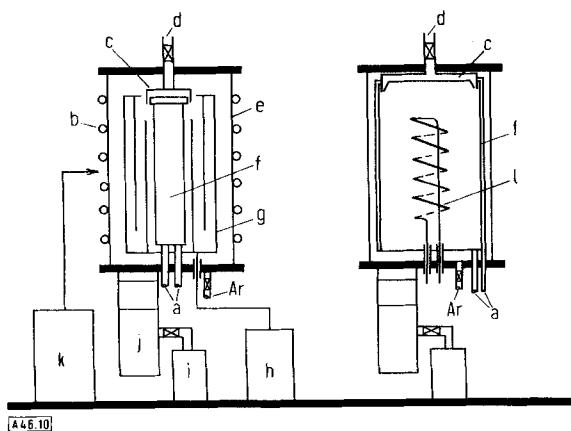


Abb. 10. Anordnungen für die Hochfrequenz-Zerstäubung von Metallen.
a) Kühlkreislauf, b) Hochfrequenzspule, c) Gaseinlaß, d) Reaktionsgas, e) Glasrezipient, f) aufgedampfte Schicht, g) Target aus dem zu zerstäubenden Material, h) Gleichspannungsversorgung, i) mechanische Vorpumpe, j) Diffusionspumpe, k) Hochfrequenzgenerator, l) Hochfrequenzspule aus dem zu zerstäubenden Metall.

Beim augenblicklichen Entwicklungsstand lassen sich etwa 500 g/h mit den geschilderten Einrichtungen zerstäuben. Der Hauptnachteil aller Zerstäubungsprozesse ist ihr geringer Wirkungsgrad von nur 5 bis 10 %. Bei den Elektronenstrahlverdampfungsprozessen beträgt er etwa 35 % (siehe Abschnitt 3.3).

Eine andere Schwierigkeit muß noch in Betracht gezogen werden. Wenn die durch Zerstäubung erzeugten Metallatome mit organischen Verbindungen umgesetzt werden sollen, muß die Konstruktion der Apparatur den Zutritt dieser Verbindungen zum Plasma verhindern, da sie dort leicht zersetzt werden.

5. Kondensation und Kühlung

Die verdampften Metallatome transportieren Energie – kinetische Energie und Sublimationswärme –, die an den Kondensationsflächen abgeführt werden muß. Der Anteil der kinetischen Energie ist meist kleiner als 10 %. Bei 2100 K hat z. B. Eisen-dampf eine kinetische Energie von 6.7 kcal/mol und eine Sublimationswärme von 97 kcal/mol.

Die Kondensationsleistung soll am Beispiel von Chrom abgeschätzt werden. Für 1 kg Chrom in der Stunde bei 80 K beträgt sie 1700 kcal/h oder 2 kW. Zusätzlich muß noch die Wärmestrahlung von den Wänden berücksichtigt werden. Da Kühlanlagen mit flüssigem Stickstoff nur mit einem Wirkungsgrad von etwa 20 % arbeiten, müssen zur Abführung der freiwerdenden Wärmemengen insgesamt etwa 10 kW aufgebracht werden.

Wenn die verdampften Metalle an der Kondensationsfläche nicht zu Metallgittern zusammentreten, sondern chemische Reaktionen mit vorgelegten Stoffen eingehen, dann ändert sich die für die Kühlung notwendige Leistung.

6. Verdampfungsanlagen und ihre Modifikation für die chemische Synthese

Tieftemperaturreaktionen von Metallatomen mit organischen Verbindungen können kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Zur Zeit sind fertige Anlagen für solche Synthesen noch nicht auf dem Markt.

Eine geeignete Apparatur für ein diskontinuierliches Verfahren wird einer Anlage ähneln, die wir bereits zur Metallbedampfung metallischer Substrate verwenden.

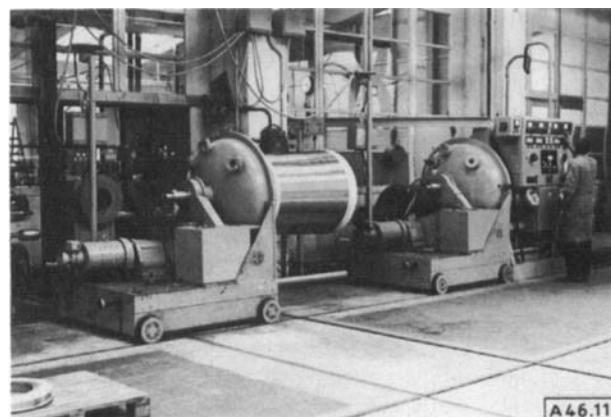


Abb. 11. Aufdampfanlage für die diskontinuierliche Bedampfung von Metallteilen.

In Abb. 11 sieht man einen großen rotierenden und gekühlten Zylinder, der in eine evakuierbare Kammer eingefahren wird. Gasförmige Verbindungen könnten sorgfältig verteilt von oben auf die gekühlte Fläche geleitet werden und dann auf der unteren Seite der Trommel mit den Metallatomen reagieren, wenn die Verdampfungsquellen für die Metalle unter der

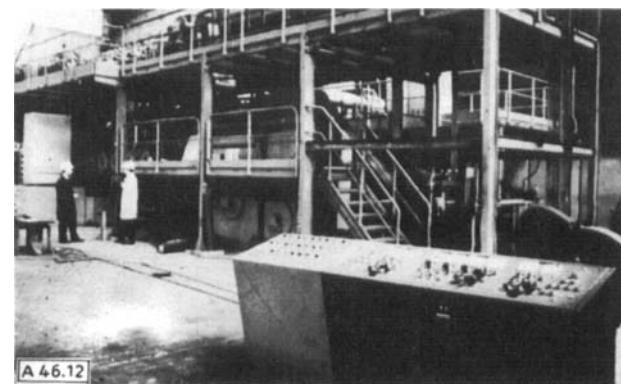


Abb. 12. Aufdampfanlage für die kontinuierliche Bedampfung von Stahlband.

Trommel angeordnet sind. Die Kondensationsfläche kann einige Quadratmeter groß sein. Um eine gleichmäßige Metalldampfdichte zu erhalten, müßten mehrere Elektronenstrahlkanonen entlang einer Linie parallel zur Achse der Trommel vorgesehen werden.

Eine Apparatur für ein kontinuierliches Verfahren läßt sich von den kontinuierlich arbeitenden Bandbedampfungsanlagen ableiten, die z. B. für die Stahlbandbedampfung mit Metallen verwendet werden (Abb. 12). Das Band passiert vor dem Ein-

tritt in die Maschine und nach dem Verlassen geeignete Schleusen. Für chemische Synthesen müßte die Anlage mit gekühlten Rollen und mit Einrichtungen, die die gasförmigen Verbindungen über das laufende Band verteilen, versehen werden. Die Reaktionsprodukte könnten dann entweder in der Maschine oder außerhalb an der Atmosphäre durch Schaben oder Bürsten vom Band entfernt werden; das Band könnte in sich geschlossen sein.

Eingegangen am 26. Juli 1974 [A 46]

- [1] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin 1949, S. 864.
- [2] Handbook of Chemistry and Physics. 41. Aufl. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1959/60.
- [3] A. N. Nesmeyanov: Vapor Pressure of the Chemical Elements. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [4] P. Sommerkamp, Z. Angew. Phys. 28, 220 (1970).
- [5] P. L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 121 (1972).

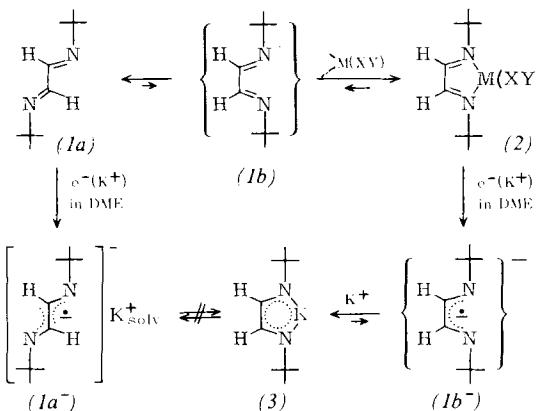
ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse, von denen anzunehmen ist, daß sie aufgrund ihrer Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden werden. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Reduktive Fixierung von *cis*- und *trans*-1,4-Diazabutadienen^[1]

Von Heindirk tom Dieck und Klaus-Dieter Franz^[*]

Einfache 1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadiene, z. B. (1), liegen wie Butadien selbst im freien Zustand in (*E*)-Konformation (1a) vor. In Photoelektronen-Spektren findet man keine Wechsel-



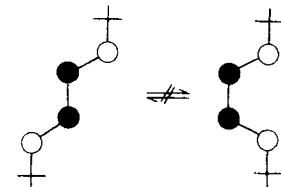
[*] Prof. Dr. H. tom Dieck und Dipl.-Chem. K.-D. Franz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

wirkung der freien Elektronenpaare (wie für (1b) zu erwarten), IR- und Raman-Spektren zeigen ein Inversionszentrum an^[2]. (1a) wird leicht durch Kalium in Dimethoxyäthan (DME) zum paramagnetischen Anion (1a⁻) reduziert^[3]. (1a⁻) zeigt ein extrem hochauflösbare ESR-Spektrum, in dem bei Linienbreiten < 0.1 G außer der Aufspaltung durch die zwei H- und N-Atome des Glyoxalbis(imin)-Systems (15 Linien) auch die Hyperfeinstruktur der 18 äquivalenten tert.-Butylprotonen sichtbar ist (a_N 5.62, a_H 4.37, $a_{1(t-Bu)}$ 0.15 G)^[4, 5].

Das neutrale (Z)-Konformere (1b) liegt in Lösung nicht in meßbarer Konzentration vor, doch erfolgt der Konformationswechsel (1a) ⇌ (1b) leicht, wie man durch rasche Bildung zahlreicher Chelatkomplexe (2) demonstrieren kann^[6].

Manche Komplexe (2) sind instabil gegenüber Reduktion (so z. B. mit M(XY)=Kupfer(I)-halogenid^[7] oder π-Allyl-bromo-dicarbonylmolybdän^[8]). Im Zuge der Spaltung durch Kalium oder solvatisierte Elektronen in DME wird der (Z)-konformere Ligand reduziert; das dabei zunächst wohl entstehende, (1a⁻) entsprechende *cis*-Radikal anion (1b⁻) komplexiert rasch Kalium-Ionen und bildet den konformativ stabilen, neuartigen, neutralen Kaliumkomplex (3).

Bei den reduzierten Verbindungen des Typs (1) gelingt so wahlweise die Fixierung der (Z)- und (E)-Konformation. Ein Übergang (1a⁻) ⇌ (3) wird im ESR-Spektrum bei Temperaturen bis +30°C nicht beobachtet; dies ist plausibel, denn bei der Reduktion wird ein Molekülorbital besetzt, das zwischen den Zentren 2 und 3 bindende Wechselwirkungen hat.



Der Kaliumkomplex (3) zeigt ein ESR-Spektrum, das durch die Superposition von vier Spektren des Radikals (1a⁻) „aufgebaut“ werden kann. Die Vervierfachung wird durch den Kernspin des häufigsten Kaliumisotops ³⁹K (ca. 93 %, I = 3/2) hervorgerufen.

Die große K-Kopplungskonstante (a_K 1.5 G) und die hohe Auflösung beweisen die konformative Rigidität und zugleich das Vorliegen dieses ungewöhnlichen Komplextyps^[9]. Kalium bevorzugt in der Regel eine möglichst regelmäßige Koordinationssphäre von Sauerstoff-Liganden, hier jedoch wird der