

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe (5)–(8).

(5): <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]-Benzol): δ = 4.50 (s), IR (KBr): 1075 (s), 1039 (s) cm <sup>-1</sup> (Erwartungsbereich für μ <sub>3</sub> -C-S-Valenzschwingung), MS: m/e = 448 (M <sup>+</sup> mit korrektem Isotopenmuster).
(6): <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>5</sub> ]-Nitromethan): δ = 5.11 (15H; s), 3.89 (3H; s), IR (KBr): 1008 (s), 997 (s) cm <sup>-1</sup> .
(7): <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>5</sub> ]-Nitromethan): δ = 5.16 (15H; s), 4.45 (2H; q, J <sub>H11</sub> = 7 Hz), 1.95 (3H; t, J <sub>H11</sub> = 7 Hz).
(8): <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]-Aceton): δ = 4.95 (s), IR (THF): ν(CO) = 2050, 1970 (sh), 1925, 1895 cm <sup>-1</sup> .

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 330 mg (1.2 mmol) (1) und 1 g (2.4 mmol) (4) in 15 ml Benzol wird 5 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert bereits (5) zum Teil aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert. (5), schwarze Kristalle, Z<sub>p</sub> = 289 °C; Ausbeute 450 mg.

Eingegangen am 28. März 1979 [Z 267]

- [1] Basische Metalle, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. – 17. Mitteilung: H. Werner, W. Hofmann, Angew. Chem. 91, 172 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 158 (1979).
- [2] H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- [3] M. Herberhold, M. Süß-Fink, C. G. Kreiter, Angew. Chem. 89, 191 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 193 (1977).
- [4] K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977).
- [5] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] V. A. Uchman, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 3763 (1969).
- [7] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, Justus Liebigs Ann. Chem. 719, 54 (1968); P. D. Frisch, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 94, 5082 (1972).
- [8] I. S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).
- [9] M. H. Quick, R. J. Angelici, J. Organomet. Chem. 160, 231 (1978); zit. Lit.

## Existenz und Bindungsenergie des Caesiumaurid-Moleküls

Von Bernd Busse und Konrad G. Weil<sup>[\*]</sup>

Isolierte dimere und oligomere Metallspezies werden als Prototypen der Metall-Metall-Bindung vor allem mit der Matrixisolationstechnik untersucht<sup>[1]</sup>. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß Eigenschaften der Präparate stark und in noch nicht voll verstandener Weise durch die Wechselwirkung mit der Matrix beeinflusst werden. Bei der Massenspektrometrie an Metaldämpfen lassen sich neben den Atomen auch Dimere und Oligomere beobachten. An binären Systemen können so Informationen über Existenz und Eigenschaften heterometallischer Moleküle gewonnen werden. Wir haben daher mit der Untersuchung von Systemen begonnen, die sich durch eine große Elektronegativitätsdifferenz der Partner auszeichnen – in der Erwartung, hier stabile Moleküle mit übersichtlichem Bindungscharakter vorzufinden.

Wie das Phasendiagramm Caesium-Gold<sup>[2]</sup> zeigt, bildet dieses System bei der Zusammensetzung 1:1 eine intermetallische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 590 °C, die im CsCl-Typ kristallisiert. Im flüssigen Zustand liegt sie als eine reine Ionenschmelze vor<sup>[3]</sup>. In der Dampfphase über dieser Schmelze sollte ein stabiles Molekül CsAu existieren können.

Das bei unseren Experimenten verwendete Massenspektrometer MM 30 K der Fa. VG-Micromass wurde speziell

für Untersuchungen nach der Knudsen-Methode entwickelt (Auffängersystem mit Konversionsdynode, keine Massendiskriminierung). Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß. Zur Herstellung der intermetallischen Verbindung wurden die Komponenten – Caesium reinst, im Hochvakuum abgefüllt (E. Merck), und kleingeschnittenes Feingold (Degussa) – unter reinstem Argon im stöchiometrischen Verhältnis in eine Knudsenzelle aus Molybdän eingewogen. Die durch einen Schraubdeckel dicht verschlossene Zelle wurde in einem evakuierten Ofen kurzzeitig auf die Schmelztemperatur des Goldes erhitzt und danach 5–6 h bei 700 °C getempert. Nach Abkühlen wurde sehr rasch unter einem Ar-Strom eine Effusionsöffnung in die Zelle geschlagen und diese in das Massenspektrometer eingebaut.

In den bei 60 eV Elektronenenergie und 70 μA Emissionsstrom gemessenen Massenspektren ist neben Cs<sup>+</sup>, Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> und Au<sup>+</sup> eindeutig CsAu<sup>+</sup> nachweisbar. Die Intensität seines Signals bei m/e = 330 ist im Temperaturbereich von 1200 bis 1500 K etwa um den Faktor 10<sup>3</sup> geringer als die des Signals von Cs<sup>+</sup>. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der bei einer Knudsenzellentemperatur von 1490 K erhaltenen Ionisierungskurven von CsAu<sup>+</sup> und Au<sup>+</sup>.

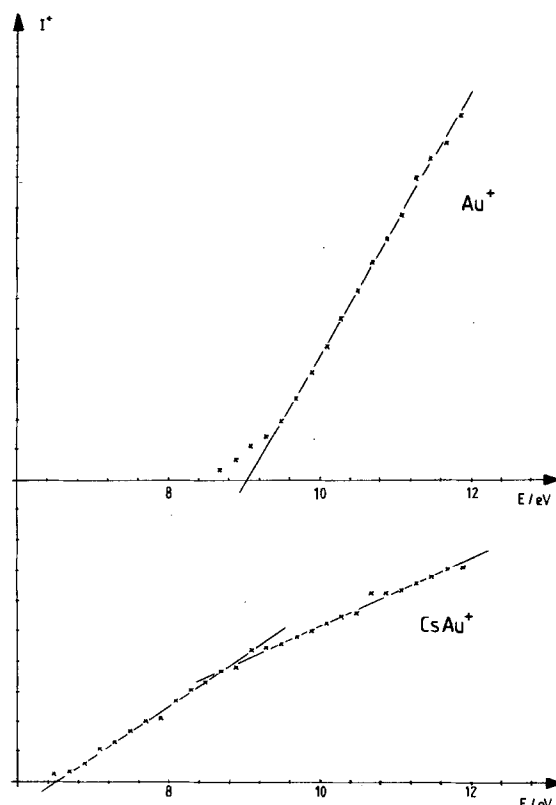
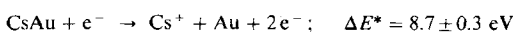


Abb. 1. Ionisierungskurven von CsAu<sup>+</sup> und Au<sup>+</sup>. Die Einheiten der Ionenströme sind willkürlich.

Extrapolation führt zu den Aufttrittspotentialen  $6.6 \pm 0.3$  eV für CsAu<sup>+</sup> bzw.  $9.0 \pm 0.3$  eV für Au<sup>+</sup>. Erfahrungsgemäß zeigen Moleküle ohne freie Valenzelektronen ein Aufttrittspotential nahe dem Durchschnittswert der Ionisierungspotentiale seiner Atome (für Cs und Au bei 6.55 eV). Der experimentelle Wert für Au<sup>+</sup> stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Ionisierungspotential von Au (9.22 eV) überein.

Bei 8.7 eV ist eine Abnahme der Steigung in der Ionisierungskurve von CsAu<sup>+</sup> zu erkennen, die durch den einsetzenden Fragmentierungsprozeß



erklärt werden kann. Eine entsprechende Zunahme im Verlauf der Ionisierungskurve von Cs<sup>+</sup> ist nicht nachweisbar, da

[\*] Prof. Dr. K. G. Weil, Dipl.-Ing. B. Busse  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

die Intensitätsunterschiede der beiden Reaktionskanäle zur Entstehung von  $\text{Cs}^+$  zu groß sind.

Aus der Fragmentierungsenergie kann man auf die Bindungsenergie des Moleküls schließen, wenn die Ionisierungspotentiale der Fragmentionen bekannt sind und wenn anzunehmen ist, daß die Spaltprodukte ohne zusätzliche kinetische Energie entstehen. So ergibt sich aus einem thermodynamischen Kreisprozeß für die Bindungsenergie

$$D(\text{CsAu}) = \Delta E^* - I(\text{Cs}) = 8.7 \text{ eV} - 4.0 \text{ eV} = 4.7 \text{ eV} \\ \approx 460 \pm 30 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert erscheint zunächst erstaunlich hoch, er ist jedoch in Einklang mit der Vorstellung, daß aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Gold und Caesium eine hauptsächlich ionische Bindung gebildet wird. Aus den Elektronegativitäten und den bekannten Dissoziationsenergien der Dimere  $\text{Cs}_2$  und  $\text{Au}_2$  berechnet man nach Pauling<sup>[4]</sup> die Bindungsenergie zu 430 kJ/mol. Interessant ist auch der Vergleich mit dem im Festkörper isostrukturellen  $\text{CsCl}$ , für das  $D(\text{CsCl}) = 444 \text{ kJ/mol}$  gefunden wurde<sup>[5]</sup>.

Unsere Befunde machen deutlich, daß die Stabilität des Caesiumaurid-Moleküls weitgehend durch einen ionischen Bindungsanteil bestimmt wird, wobei Caesium als Donor und Gold als Acceptor wirkt.

Eingegangen am 24. April 1979 [Z 269]

[1] B. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 24 (1978).

[2] R. P. Elliot: Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl. McGraw-Hill, New York 1965.

[3] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, Phys. Lett. 51 A, 7 (1975).

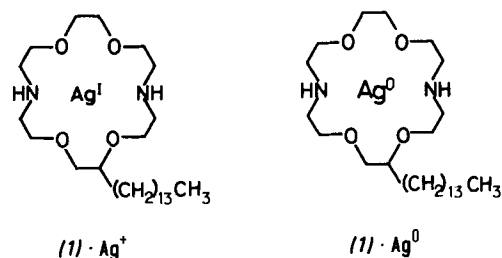
[4] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

[5] L. Brewer, E. Brackett, Chem. Rev. 61, 425 (1961).

## Komplexe stickstoffhaltiger Kronenether-tenside mit stabilen Silber-Atomen<sup>[\*\*]</sup>

Von Robin Humphry-Baker, Michael Grätzel, Pietro Tundo und Ezio Pelizzetti<sup>[\*]</sup>

Stickstoffhaltige Kronenether mit langkettigen Alkylsubstituenten wie (1) sind oberflächenaktiv, bilden Micellen und komplexieren Kationen<sup>[1,3]</sup>. Wir konnten jetzt den  $(1) \cdot \text{Ag}^+$ -Komplex photochemisch und thermisch zu  $(1) \cdot \text{Ag}^0$  reduzieren. Die derart komplexierten Silber-Atome aggregieren nicht zu Clustern oder kristallinem Silber.



Der Komplex  $(1) \cdot \text{Ag}^+$  bildet sich spontan, wenn eine wäßrige Lösung von 2-Tetradecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-

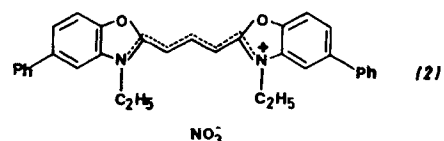
[\*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. R. Humphry-Baker  
Institut de chimie physique, École Polytechnique Fédérale  
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Prof. Dr. P. Tundo  
Istituto di Chimica Organica, Università di Torino (Italien)

Prof. Dr. E. Pelizzetti  
Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4.061.76-04) sowie von der Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

diazacyclooctadecan (1) (Synthese siehe <sup>[2]</sup>) mit äquimolaren Mengen  $\text{AgNO}_3$  versetzt wird. Für die Assoziationskonstante von  $\text{Ag}^+$  mit dem unsubstituierten Kronenether wurde ein Wert von  $\approx 7 \cdot 10^7$  angegeben<sup>[5]</sup>. Da die Alkylsubstitution diesen Wert nicht sehr stark verändern dürfte, kann angenommen werden, daß  $\text{Ag}^+$  praktisch vollständig komplexiert ist. Die Experimente wurden mit wäßrigen micellaren Lösungen der Konzentration  $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  durchgeführt. Das Molekulargewicht der relativ großen Micellen ( $6.3 \cdot 10^6$ ) wurde durch quasi-elastische Lichtstreuungsmessungen bestimmt.



Zur photochemischen Reduktion von  $\text{Ag}^+$  im Komplex  $(1) \cdot \text{Ag}^+$  wurde der Cyaninfarbstoff (2) als Sensibilisator benutzt. (2) absorbiert im sichtbaren Bereich<sup>[4]</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ); aufgrund seiner hydrophoben Natur ist eine quantitative Assoziation mit Micellen von  $(1) \cdot \text{Ag}^+$  zu erwarten. In Lösungen einfacher Micellen, z. B. von Natriumlaurylsulfat, fluoresziert (2) stark ( $\phi_F = 0.45$ ). Diese Emission ist in micellaren Lösungen von  $(1) \cdot \text{Ag}^+$  vollständig gelöscht ( $\phi_F < 10^{-6}$ ). Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet man eine augenblickliche Bleichung des Cyaninfarbstoffs (2) und gleichzeitige Bildung einer neuen stabilen Absorptionsbande mit einem Maximum bei 415 nm (Abb. 1). Die entstandene hydrophobe Spezies läßt sich leicht mit Chloroform extrahieren ( $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ; Abb. 1).

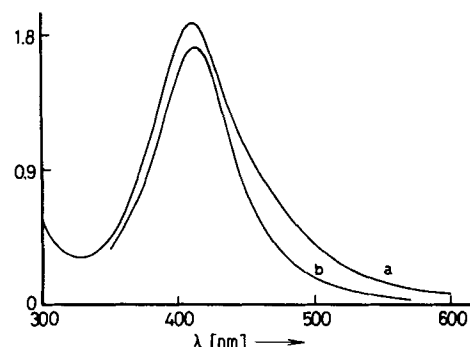


Abb. 1. Absorptionsspektrum von  $(1) \cdot \text{Ag}^0$  a)  $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CHCl}_3$  und b)  $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

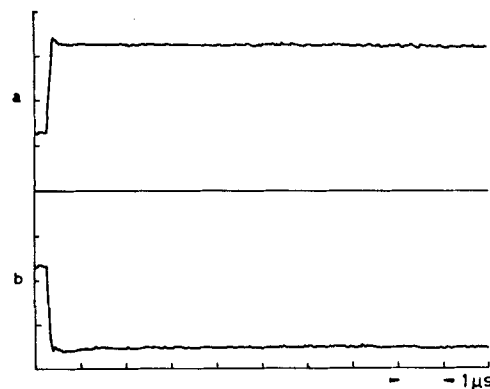


Abb. 2. Bei der Laser-Anregung (532 nm) einer Lösung von  $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  (2) in  $(1) \cdot \text{Ag}^+$ -Micellen erhaltene Kurven. a) Absorption von  $(1) \cdot \text{Ag}^0$  (415 nm) und b) Bleichung der Grundzustandsabsorption von (2) (500 nm).