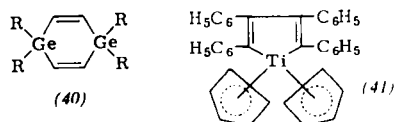


Helium-Resonanzlinie (21,21 eV), so findet man eine Serie von kinetischen Elektronenenergien (E_1, E_2, \dots), die den Elektronen entsprechen, welche aus oberhalb -21,21 eV liegenden Energieniveaus stammen. Es wurde ein Elektronenspektrometer beschrieben, welches die Ionisationspotentiale (I_1, I_2, \dots) bis zu 21,21 eV direkt registriert. Das Energieauflösungsvermögen wurde an Ar, Kr und Xe geprüft und ergab sich zu etwa 0,1 eV. Das Verfahren wurde an mehreren Verbindungen demonstriert. N_2 gibt drei Liniengruppen im Elektronenenergie-Spektrum, die zu Ionisationspotentialen von 15,57 eV ($\sigma_g 2s$), 16,72 eV ($\pi_u 2p$) und 18,72 eV ($\sigma_u 2s$) führen. Diese zeigen eine Schwingungsfeinstruktur-Charakteristik vom Grad des Bindungscharakters jedes Niveaus. C_2H_4 gibt vier Banden bei 10,48, 12,50, 14,39 bzw. 15,63 eV, die vorläufig π_z, π_y, π'_y bzw. σ_x zugeschrieben wurden. C_6H_6 gibt vier Banden (9,25, 11,49, 13,62 bzw. 16,75 eV), die mit Pyridin (9,30, 10,52, 12,24, 15,51 bzw. 16,96 eV) verglichen wurden. Das erste Ionisationspotential des Pyridins bei 9,30 eV wird einem π -Elektron zugeschrieben, das zweite bei 10,52 eV dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs. Höhere Ionisationspotentiale wurden für einige Paraffine berichtet (CH_4 12,99 eV; C_2H_6 11,51 und 14,71 eV; C_3H_8 11,07, 13,17 und 15,17 eV; $i-C_4H_{10}$ 10,79, 12,54 und 14,54 eV) und auf der Grundlage von Pseudo- π -Molekülorbitals diskutiert.

Neue metallorganische heterocyclische Verbindungen

M. E. Volpin und D. N. Kursanov, Moskau (UdSSR)

Es ist bekannt, daß sich Carbene an Dreifach-Bindungen anlagern und dabei dreigliedrige ungesättigte cyclische Verbindungen bilden. Es wurden Reaktionen des Acetylens und des Diphenylacetylens mit Si-, Ge- und Ti-Verbindungen untersucht, deren Valenzelektronenschalen denen der Carbene ähneln, z.B. GeJ_2 . Wir haben früher für die Reaktionsprodukte eine Dreiring-Struktur angenommen. Die röntgenographische Untersuchung [15] eines Einkristalls von (40), $\text{R} = \text{Cl}$, ergab, daß (40) als flacher sechsgliedriger Ring vorliegt mit folgenden interatomaren Abständen: $\text{C}=\text{C} = 1,35 \text{ \AA}$, $\text{Ge}-\text{C} = 1,98 \text{ \AA}$, $\text{Ge}-\text{Cl} = 2,15 \text{ \AA}$ und mit den Winkeln: $\text{C}-\text{C}-\text{Ge}$ und $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ etwa 120° ; $\text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl}$ 103° . Man kann annehmen, daß die anderen Verbindungen dieser Reihe eine ähnliche Struktur besitzen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von *T. Johnson* und *R. S. Golike* überein.



Bei der Reaktion von TiCl_4 mit Na-Cyclopentadienyl in Gegenwart von Diphenylacetylen entstand ein Addukt aus 2 Mol Diphenylacetylen und Titanocen. Diese Verbindung spaltet mit NaOC_2H_5 und Säure 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien ab. Durch Brom wird sie in Titanocendibromid umgewandelt. Die wahrscheinlichste Konstitution zeigt Formel (41).

Kristallisationsprozesse im festen Zustand in glas-keramischen Materialien

J. P. Williams und G. B. Carrier, Corning, N.Y. (USA)

Die Eigenschaften glas-keramischer Materialien, die durch kontrollierte Keimbildung und Kristallisation erzeugt werden, hängen von der Art und der Konzentration der im Endprodukt vorhandenen kristallinen Phase ab. Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse, die während der Hochtemperatur-Festkörperumwandlung von glasartigem zu kristallinem Material stattfinden, dienen u.a. Elektronenmikrosko-

[15] Versuche von *Yu. T. Struchkov*.

pie, Röntgenbeugung, IR-Absorption sowie chemische Trennverfahren.

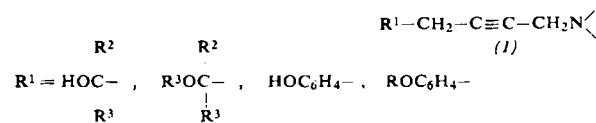
Das Kristallwachstum von Kristalliten mit etwa 100 Å Durchmesser zu schließlich etwa 10000 Å wurde elektronenmikroskopisch bei der thermischen Behandlung einer $\text{LiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ -Probe zwischen 700 und 1200 °C beobachtet. Das Elektronenmikroskop löste im Endprodukt zwei kristalline Phasen auf, während durch Röntgenbeugung nur eine Struktur vom Spodumen-Typ zu identifizieren war. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten eine Phasenumwandlung von einer hexagonalen β -Eucriptit- zu einer tetragonalen Spodumen-Phase bei etwa 930 °C sowie die Bildung einer festen Lösung bei höheren Temperaturen. Die im Endprodukt vorhandene Spodumen-Phase besaß angenähert die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ und nicht die gewöhnlich in der Natur vorkommende Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Das Wachstum von Mullit-Kristallen und morphologische Änderungen als Funktion der thermischen Behandlung (950 bis 1650 °C) wurden durch auflicht-elektronenmikroskopische Untersuchungen an einer BaO–Al₂O₃–SiO₂-Probe verfolgt. Bei der Abtrennung des wenig löslichen kristallinen Mullits von der löslichen Glas-Phase durch Behandlung mit Flußsäure ergaben sich für bei verschiedenen Temperaturen gewachsene kristalline Fraktionen verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten. Röntgenbeugungsaufnahmen der isolierten kristallinen Rückstände ergaben Beugungsbilder, wie sie für Mullit der Zusammensetzung 3 Al₂O₃·2 SiO₂ charakteristisch sind; aus den IR-Spektren läßt sich jedoch auf eine Verschiebung zu höheren Al₂O₃:SiO₂-Verhältnissen bei steigender Kristallbildungstemperatur schließen.

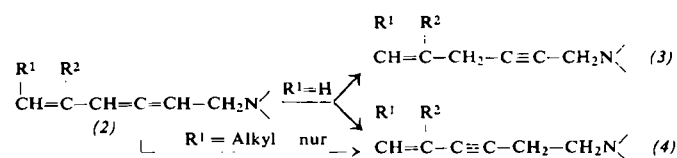
Über Allen-Acetylen- und Acetylen-Allen-Kumulen-Umlagerungen in Vinylacetylen-Systemen

S. A. Wartanjan und Sch. O. Badanjan, Yrevan (UdSSR)

Es wurde eine neue technische Synthese von Acetylen-aminen erarbeitet [16]. Amine lagern sich an Vinylacetylen- und Divinylacetylen-Systeme über ein Vinyläthynyl-Radikal in 1.4-Stellung unter Bildung von Allen-amin-Zwischenverbindungen an, die in Acetylen-amine (1) isomerisieren [16]. Bei Allen-aminalkoholen, -aminophenolen und ihren einfachen Äthern geht die Isomerisation, unabhängig von der Struktur, stets durch Übergang des Wasserstoffs vom β -C-Atom zum δ -C-Atom vor sich.



Im Gegensatz dazu isomerisieren Trien-amine (2), $R^1=H$, in zwei Richtungen, wobei der Wasserstoff sowohl vom β -C-Atom als auch vom δ -C-Atom unter Bildung von Allylacetylen- (3) und Vinylacetylen-aminen (4) wandert. Bei Trien-Aminen (2), $R^1=Alkyl$ jedoch verläuft die Isomerisation durch Übergang des Wasserstoffs vom δ -C-Atom zum



[16] S.A. Wartanjan u. Sch. O. Badanjan, Nachr. Akad. Wiss. Armen. SSR, Abt. chem. Wiss. 9, 107 (1956); 12, 37 (1959); 11, 185 (1958); 10, 347 (1957); 12, 267 (1959); 13, 133 (1960).