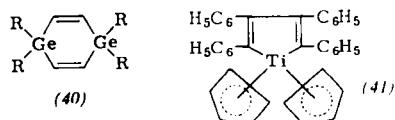


Helium-Resonanzlinie (21,21 eV), so findet man eine Serie von kinetischen Elektronenenergien ( $E_1$ ,  $E_2$ , ...), die den Elektronen entsprechen, welche aus oberhalb –21,21 eV liegenden Energieniveaus stammen. Es wurde ein Elektronenspektrometer beschrieben, welches die Ionisationspotentiale ( $I_1$ ,  $I_2$ , ...) 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 ( $\sigma_{\text{g}2s}$ ), 16,72 eV ( $\pi_{\text{u}2p}$ ) und 18,72 eV ( $\sigma_{\text{u}2s}$ ) 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  $\pi_z$ ,  $\pi_y$ ,  $\pi_y'$  bzw.  $\sigma_x$  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  $\pi$ -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;  $i-C_4H_8$  10,79, 12,54 und 14,54 eV) und auf der Grundlage von Pseudo- $\pi$ -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 Acetylen und des Diphenylacetylen 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),  $R = Cl$ , ergab, daß (40) als flacher sechsgliedriger Ring vorliegt mit folgenden interatomaren Abständen:  $C=C = 1,35 \text{ \AA}$ ,  $Ge-C = 1,98 \text{ \AA}$ ,  $Ge-Cl = 2,15 \text{ \AA}$  und mit den Winkeln:  $C-C-Ge$  und  $C-Ge-C$  etwa  $120^\circ$ ;  $Cl-Ge-Cl 103^\circ$ . Man kann annehmen, daß die anderen Verbindungen dieser Reihe eine ähnliche Struktur besitzen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von T. Johnson und R. S. Gohlke 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.

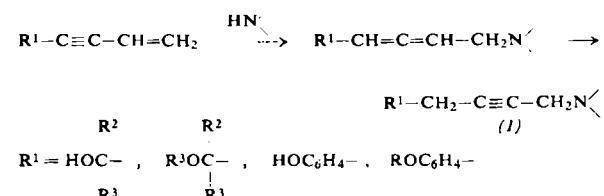
Das Kristallwachstum von Kristalliten mit etwa  $100 \text{ \AA}$  Durchmesser zu schließlich etwa  $10000 \text{ \AA}$  wurde elektronenmikroskopisch bei der thermischen Behandlung einer  $LiO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ -Probe zwischen 700 und  $1200^\circ\text{C}$  beobachtet. Das Elektronenmikroskop löste 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  $\beta$ -Eucryptit- zu einer tetragonalen Spodumen-Phase bei etwa  $930^\circ\text{C}$  sowie die Bildung einer festen Lösung bei höheren Temperaturen. Die im Endprodukt vorhandene Spodumen-Phase besaß angenähert die Zusammensetzung  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  und nicht die gewöhnlich in der Natur vorkommende Zusammensetzung  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ .

Das Wachstum von Mullit-Kristallen und morphologische Änderungen als Funktion der thermischen Behandlung (950 bis  $1650^\circ\text{C}$ ) wurden durch auflicht-elektronenmikroskopische Untersuchungen an einer  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ -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  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  charakteristisch sind; aus den IR-Spektren läßt sich jedoch auf eine Verschiebung zu höheren  $Al_2O_3:SiO_2$ -Verhältnissen bei steigender Kristallbildungstemperatur schließen.

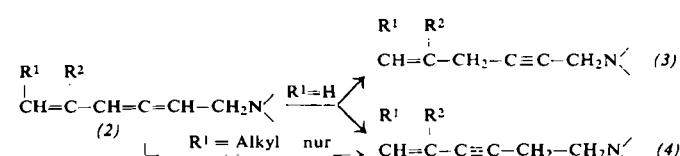
### Über Allen-Acetylen- und Acetylen-Allen-Kumulen-Umlagerungen in Vinylacetylen-Systemen

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 Vinyläthinaly-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  $\beta$ -C-Atom zum  $\delta$ -C-Atom vor sich.



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