

schwindigkeiten sind daher in Äther je nach Konzentration höher oder niedriger als in n-Heptan [1] (Doppeldilatometer-technik im Bereich kleiner Konzentrationen).

Die auf Grund der mechanistischen Überlegungen und der kinetischen Befunde aufgestellten Differentialgleichungen und Gleichgewichtsbeziehungen erlauben mit Hilfe eines Analogrechners die Vorausberechnung von Zeit-Umsatzkurven; diese stimmen innerhalb der Rechnergenauigkeit von 1–3% bis zu 90% Umsatz mit den gemessenen Kurven überein.

Die Zellkonstante betrug 10^{-2} cm^{-1} . Der treppenartige Verlauf der Leitfähigkeits-Konzentrationskurve ist durch interionische Wechselwirkung zu erklären. Die Kurvendiskussion ergibt, daß auch im kleinsten untersuchten Konzentrationsbereich die lithiorganische Verbindung praktisch nicht dissoziiert ist.

[1] Vgl. H. Sinn u. F. Patat, *Angew. Chem.* 75, 805 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 93 (1964); Abb. 1.

2

IR-Spektren und Frequenzzuordnung einiger Aminoborane mit dem Borisotop ^{10}B

H.-J. Becher und H. T. Baechle, Stuttgart

Aus Borsäure mit 92% ^{10}B im Borgehalt wurde über Bortriphenolat mit Aluminiumtrichlorid BCl_3 und aus diesem mit Hilfe von bekannten Aminierungsreaktionen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sowie die entsprechenden Derivate mit Diäthylaminogruppen hergestellt. Die IR-Spektren dieser Aminoborane und der ihnen entsprechenden Verbindungen mit Bor im natürlichen Isotopenverhältnis $^{11}\text{B}:^{10}\text{B}$ wurden untersucht. Infolge von Frequenzkopplungen beobachtet man bei der Einführung von ^{10}B außer bei den BCl - und BN -Schwingungen auch bei NC -Schwingungen und bei jeweils einer CH_3 -Deformationsschwingung Verschiebungen. Diese betragen fast stets weniger als 10 cm^{-1} und wurden deshalb in den Spektren von Aminoboranen ohne ^{10}B -Anreicherung im allgemeinen bisher nicht gefunden. Die vorliegenden Messungen gestatten es, frühere Zuordnungen zu ergänzen und genauere Angaben zum Charakter der BN -, NC - und CH -Schwingungen im Bereich von $900\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ zu machen.

3

Fulminato-Metall-Komplexe

W. Beck, E. Schuierer und K. Feldl, München

Nach Absorptionsmessungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich an einigen diamagnetischen Fulminato-Metall-Komplexen wird durch das CNO^- -Ion ein starkes Ligandenfeld aufgebaut. Dies läßt sich auch aus dem Diamagnetismus von $\text{Fe}(\text{o-phenanthrolin})_2(\text{CNO})_2$ ableiten.

Die im Vergleich zu den Cyano-Verbindungen kleinere d-d-Aufspaltung Δ der Fulminato-Komplexe ist vermutlich auf einen geringeren Anteil an Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindungsstrukturen in den Fulminato-Komplexen zurückzuführen. In der spektrochemischen Serie [1] ist das Fulminat-Ion etwa nach dem Cyanid-Ion einzuordnen. Auch die elektronischen Spektren sprechen somit für eine M-CNO -Bindung in den Fulminato-Komplexen; für M-ONC -Strukturen wäre eine wesentlich kleinere Ligandenfeldstärke zu erwarten [1].

Durch Umsetzung der Tetrafulminato-Komplexe von Ni(II) , Pd(II) und Pt(II) mit Phosphinen bilden sich die thermisch sehr stabilen Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2$ [2]. Ebenso sind die gelben diamagnetischen Pd-Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdX}_2$

mit $\text{X} = \text{NCO}^-$, NCS^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, N_3^- aus wäßrigen Lösungen von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, dem entsprechenden Alkalisalz und Triphenylphosphin zugänglich.

Mit Brom oder Jod (in CHCl_3) reagieren die trans-Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$) unter Bildung der gelben, diamagnetischen Komplexe $\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{CNO})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$). In diesen hexakoordinierten Verbindungen sind nach Messungen des Dipolmoments die gleichartigen Liganden erwartungsgemäß in trans-Stellung.

In den IR-Spektren verschiedener Metallfulminate steigen die $\nu_1(\nu \text{ NO})$ - und $\nu_3(\nu \text{ CN})$ -Frequenzen in der Richtung Alkalifulminat $<$ komplexe Metallfulminate $<$ nichtionogene Schwermetallfulminate [z. B. $\text{Hg}(\text{CNO})_2$] \approx Arylmetallfulminate [z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCNO}$] $<$ organische Nitriloxycide. IR-Absorptionsmessungen an einigen Metallfulminaten, die ^{15}N enthalten, erlauben eine sichere Bestimmung der Kraftkonstanten (CNO^- : $k_1 = 6,8$; $k_2 = 15,5$; $k_{12} = 1,3 \text{ mdyn/\AA}$).

Der gasförmigen Knallsäure, die bisher im allgemeinen als CNOH formuliert wurde, kommt nach dem IR-Spektrum die Struktur eines Blausäureoxyds HCNO zu. Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden: $\nu_1 = 3340 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ C-H}$), $\nu_2 = 2191 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ CN}$), $\nu_3 = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ NO}$, B-Struktur), $\nu_5 = 538 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta \text{ CNO}$, A-Struktur). Für CNOH wären dagegen Absorptionen bei 3600 cm^{-1} ($\nu \text{ O-H}$), 1300 cm^{-1} ($\delta \text{ OH}$, A-Struktur) und 900 cm^{-1} ($\nu \text{ N-O}$) zu erwarten.

4

Oberflächenverbindungen am Diamanten

H. P. Boehm und R. Sappok, Heidelberg

An der Oberfläche eines Diamantkristalls ist das Raumnetz der tetraedrisch verknüpften Kohlenstoffatome unterbrochen. Die „abgebrochenen“ Valenzen sind sehr reaktionsfähig, da gegenseitige Absättigung nur bei starker Verzerrung der Kohlenstoff-Tetraeder möglich ist. Mit Sauerstoff bilden sich Oberflächenoxyde. Die Oberfläche des mit Sauerstoff bei 400°C oder mit wäßrigen Oxydationsmitteln bei 20°C oxydierten Diamanten reagiert schwach sauer und ist hydrophil. Mit steigender Oxydationstemperatur werden steigenden Mengen Sauerstoff gebunden. Auch bei Raumtemperatur wird Sauerstoff sehr langsam aufgenommen. Die fortlaufende Verbrennung zu Kohlenoxyden beginnt erst bei etwa 380°C .

Versuche, die Konstitution der Oberflächenoxyde aufzuklären, ergaben, daß die Acidität auf relativ wenigen Carboxylgruppen beruht, die wahrscheinlich an den Kristallkanten sitzen. Der größere Teil des am Diamanten gebundenen Sauerstoffs liegt nicht in Form von Carboxyl- oder Hydroxylgruppen vor, wie aus Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs folgt. Eine Absorption bei 1760 cm^{-1} im IR-Spektrum deutet auf Carbonylgruppen; schwache Absorptionsbanden bei $1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ können ätherartigen Gruppierungen zugeschrieben werden. Beugungsuntersuchungen mit Elektronenstrahlen niedriger Energie [1] ergaben, daß das Diamantgitter in der oxydierten Oberfläche verzerrt ist. Freie Radikale in der Oberfläche wurden nur in kleiner Konzentration nachgewiesen.

Mit Wasserstoff entsteht bei 800°C eine Hydrid-Oberfläche; im IR-Spektrum tritt die C-H -Absorption bei 2850 cm^{-1} auf. Auch Fluor oder Chlor können an der Diamantoberfläche gebunden werden. Das gebundene Cl ist sehr beständig gegen Hydrolyse. Die IR-Absorption bei 1410 cm^{-1} deutet auf eine sehr viel festere Bindung als in normalen organischen Chloriden.

Wird Diamant bei geringem O_2 -Druck (ca. 0,1 Torr) auf 800°C erhitzt, so bildet sich an der Oberfläche schwarzer Kohlenstoff [2], während im Hochvakuum auch bei 1300°C keine Umwandlung erfolgt.

[1] Vgl. C. K. Jørgensen: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Press, Oxford 1962.

[2] W. Beck u. E. Schuierer, *Chem. Ber.* 98, 298 (1965).

[1] J. B. Marsh u. H. E. Farnsworth, *Surface Science* 1, 1 (1964).

[2] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck u. R. Sappok, *Angew. Chem.* 76, 742 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 669 (1964).