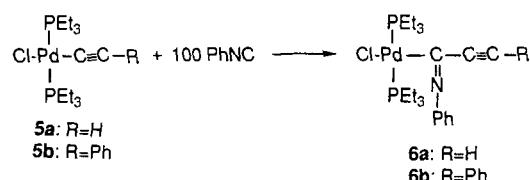
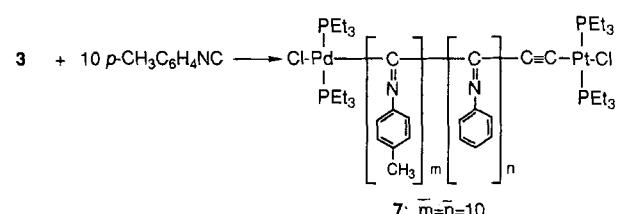


4c. Demnach handelt es sich hier um lebende Polymerisationen.

1a katalysiert auch die lebende Polymerisation anderer Arylisocyanide. So liefert die Reaktion von **1a** mit *p*-Nitrophenylisocyanid und *p*-Tolylisocyanid die Polymere **4d** bzw. **4e**. Der Komplex **1b** mit dem Tributylphosphanliganden reagiert mit Phenylisocyanid zum Polymer **4f**. Die einfachen Alkinpalladium-Komplexe **5** hingegen liefern selbst bei der Umsetzung mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid keine Polymere, sondern nur die Einfach-Insertionskomplexe **6**, woraus die wichtige Rolle des Pt-Zentrums in **1** für die mehrfache Insertion der Isocyanide folgt.



Daß es sich bei der Reaktion von **1a** mit Isocyaniden um eine lebende Polymerisation handelt, wurde durch weitere Experimente nachgewiesen. Die Komplexe **2a** und **3** initiieren ebenfalls die Polymerisation von Isocyaniden. Zum Beispiel entstand bei der Umsetzung von **2a** mit 100 Äquivalenten Phenylisocyanid in THF unter Rückfluß Polymer **4a** quantitativ, und die Reaktion von **3** mit 10 Äquivalenten *p*-Tolylisocyanid ergab ein lösliches Blockcooligomer **7**, dessen Struktur durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert wurde.



Kürzlich wurde über eine lebende Polymerisation von Alkylisocyaniden mit $\{(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{OC(O)CF}_3)_2\}$ als Katalysator berichtet^[4b]. Die dabei erhaltenen Polymere haben eine etwas breitere Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 1.1-1.6$). Unsere Katalysatoren sind bei Arylisocyaniden aktiv und liefern Polymere mit einer engen Molmassenverteilung. Alle Komplexe **2** sowie die Oligo- und Polyisocyanidkomplexe **3**, **4** und **7** haben die aktive Endgruppe $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$, so daß sie noch „lebend“ sind und weitere Isocyanide inserieren können. Folglich eignen sie sich ebenso wie Komplex **1** für die lebende Polymerisation von Isocyaniden zu Polymeren mit definierter Zusammensetzung, Molmasse und Sequenz.

Eingegangen am 2. Januar 1992 [Z 5104]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 141399-20-4; **1b**, 141399-21-5; **2a**, 141399-23-7; **2b**, 141399-24-8; **2c**, 141399-25-9; **5a**, 141399-26-0; **5b**, 55801-97-3; **6a**, 141399-22-6; **6b**, 135757-36-7; PhNC, 931-54-4; *p*-C₄H₉C₆H₄NC, 141399-15-7; *p*-C₆H₅C₆H₄NC, 141399-16-8; *p*-O₂NC₆H₄NC, 1984-23-2; *p*-CH₃C₆H₄NC, 7175-47-5.

[1] Siehe z.B.: a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 225; b) P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21; c) E. Singleton, E. H. Oosthuizen, *ibid.* **1983**, *22*, 209.

[2] Y. Yamamoto, T. Takizawa, N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, *87*, 1355.

- [3] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30.
- [4] a) Y. Itoh, E. Ihara, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446; b) T. J. Deming, B. M. Novak, *Makromolecules* **1991**, *24*, 6043.
- [5] K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1531.
- [6] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1179.
- [7] Spektroskopische Daten von **2a**: IR- und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1; FAB-MS: m/z 1076; ^{13}C -NMR: $\delta = 195.02$ (s, $\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{NPh})-$), 158.24 (s, $-\text{C}(=\text{NPh})-\text{Pd}$), 99.09 (t, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{C}$) mit begleitenden Satellitensignalen ($^1J(^{195}\text{Pt},\text{C}) = 1439$ Hz, 98.46 (s, $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}$) mit begleitenden Satellitensignalen ($^2J(^{195}\text{Pt},\text{C}) = 408$ Hz).
- [8] F. Milich, R. G. Sinclair, *J. Polym. Sci. Part C* **1968**, *22*, 33.

Photoselektive Prozesse in Cyclooctaschwefel-Schichten: Desorption contra Polymerisation**

Von Jens Geyer, Heinrich Stülpnagel und Klaus Rademann*

Die Photolyse von Cyclooctaschwefel ist bei verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen untersucht worden. Zur bekannten Photochemie des Schwefels unter dem Einfluß von UV-Licht im Bereich von 250 bis 400 nm gehören das Auftreten von Schwefel-Radikalen während der Bestrahlung und die Polymerisation von S_8 ^[1-6]. Wir berichten hier über die Wellenlängenabhängigkeit der Polymerisation des Schwefels. Im Mittelpunkt steht jedoch die erstmalige Beobachtung der lichtstimulierten Desorption einer dünnen Cyclooctaschwefel-Schicht im Hochvakuum ($\lambda = 255$ nm). Aufgrund des beobachteten Zusammenhangs zwischen Lichtintensität und Desorptionsgeschwindigkeit konnte ein rein thermischer Desorptionsprozeß bei einer Wellenlänge von 255 nm ausgeschlossen werden.

Die Schwefelschicht ($d = 100$ bis 700 nm) wurde in einer Hochvakuumapparatur ($p = 4 \times 10^{-6}$ bis 1×10^{-7} mbar) mit einem S_8 -Molekularstrahl auf einer polykristallinen Goldoberfläche ($T = +20$ bis -50°C) erzeugt. Diese ist Bestandteil des Meßkopfes des Schichtdickenmonitors (Quarzmikrowaage).

Der Schwefelschicht kondensiert als unterkühlte Flüssigkeit, die sich oberhalb $-35 \pm 2^\circ\text{C}$ unabhängig vom untersuchten Substrat (Quarzglas, Korund, Gold, Edelstahl) in Form von Tröpfchen niederschlägt^[7,8]. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich ein zusammenhängender Film, da die unterkühlte Schwefelschmelze dann im Glaszustand vorliegt^[9]. Früher wurde als Glas-Übergangstemperatur von Schwefel -29°C ^[10] und -30°C ^[11] angegeben^[12].

Für die aus Tröpfchen bestehende Schwefelschicht konnte aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der thermischen Desorption von der Temperatur eine Aktivierungsenthalpie von 68 kJ mol^{-1} für die Verdampfung errechnet werden (Ford und La Mer^[13] berichten über eine Verdampfungsenthalpie von 78 kJ mol^{-1} für eine unterkühlte Schwefelschmelze). Thermische Desorption konnte bei dem zusammenhängenden, glasförmigen Film unterhalb -36°C nicht beobachtet werden.

An dem Tröpfchenfilm (vgl. ^[7,8]) konnte erstmals lichtstimulierte Desorption nachgewiesen werden (Abb. 1). Untersucht wurde die Wellenlängenabhängigkeit der lichtstimu-

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Rademann, J. Geyer
FB 14, Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

H. Stülpnagel
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der German-Israeli Foundation (GIF) gefördert.

lierten Desorption bei 255, 328, 382, 436, 545 und 656 nm. Die maximale Desorptionsgeschwindigkeit (bezogen auf die je Fläche eingestrahlte Leistung) wurde bei einer Wellenlänge von 255 nm beobachtet (siehe Experimentelles). UV-spektroskopische Untersuchungen an einer unterkühlten Schwefelschmelze waren bisher nicht bekannt. Absorptionsmessungen an S₈ in Lösung, wie sie z.B. von Steudel et al.^[14] durchgeführt wurden, zeigen ein Doppelmaximum im Bereich von 250–280 nm.

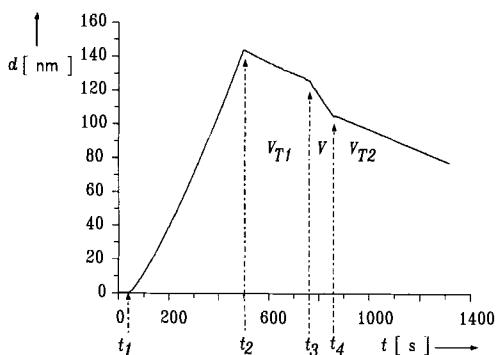


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Schichtdicke d bei Adsorption und thermischer/lichtstimulierter Desorption an einem S₈-Tröpfchenfilm. $\lambda = 225 \text{ nm}$, Substrattemperatur = 0°C , $p = 4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$. Desorptionsgeschwindigkeiten: $V_{T1} = 61 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$ vor der Bestrahlung, $V = 215 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$ während der Bestrahlung, $V_{T2} = 59 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$ nach der Bestrahlung. t_1 : effusive Molekularstrahlquelle geöffnet, t_2 : Molekularstrahlquelle geschlossen, t_3 : UV-Licht ein, t_4 : UV-Licht aus.

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei der Desorption von Schwefel durch UV-Bestrahlung mit $\lambda = 255 \text{ nm}$ um einen rein thermischen Effekt handelt, wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption von der Lichtintensität untersucht. Sollte der Einfluß des Lichtes auf die Desorptionsgeschwindigkeit ausschließlich auf eine Erwärmung des Schwefelfilmes zurückzuführen sein, so müßte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption (V_L) von der Lichtintensität mit dem Arrhenius-Gesetz beschreibbar sein, wenn der Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Temperaturerhöhung bekannt ist^[15].

V_L hängt außer von der Lichtintensität auch von der Temperatur ab, doch besagt diese Tatsache allein noch nicht, daß die Desorption ausschließlich durch eine lokale Erwärmung der Schwefelschicht verursacht wird. Es könnte sich dabei auch um einen Mechanismus mit einem primär elektronischen Schritt handeln, dem ein temperaturabhängiger Reaktionsschritt folgt^[16].

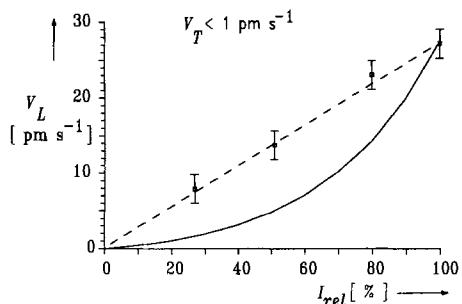


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption V_L von der Lichtintensität I_{rel} bei einer Substrattemperatur $T = -24^\circ\text{C}$, $\lambda = 255 \text{ nm}$, $p = 4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, V_T = Geschwindigkeit der ohne lichtstimulierten Desorption stattfindenden thermischen Desorption. Die durchgezogene Linie zeigt den nach dem Arrhenius-Gesetz zu erwartenden Verlauf bei einer rein thermischen Desorption.

Die exemplarische Meßkurve (Abb. 2), die bei einer Substrattemperatur von -24°C (Geschwindigkeit der thermischen Desorption $V_T < 1 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$) aufgenommen wurde und welche die Abhängigkeit von V_L von der Lichtintensität zeigt, läßt einen linearen Zusammenhang erkennen. Zusätzlich ist der errechnete Verlauf bei rein thermischer Desorption eingezeichnet. Der höchste Wert für die Lichtintensität (100 %) wurde dabei als Bezugspunkt für die Berechnung von V_T nach dem Arrhenius-Gesetz gewählt. Bei höheren Temperaturen, und damit einhergehend höherem V_T wurde bis zu einer Temperatur von 0°C ebenfalls ein linearer Zusammenhang gefunden (Abb. 3). Jedoch wird die Messung von V_L mit steigender Temperatur durch die starke Zunahme der thermischen Desorption erschwert.

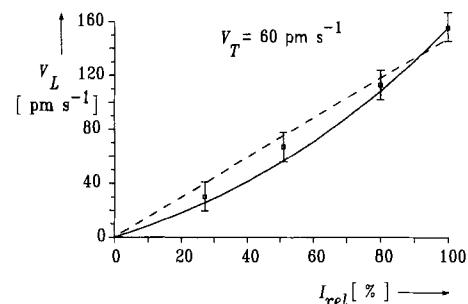


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption V_L von der Lichtintensität I_{rel} bei einer Substrattemperatur $T = \pm 0^\circ\text{C}$; $\lambda = 255 \text{ nm}$, $p = 4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, V_T = Geschwindigkeit der ohne lichtstimulierten Desorption stattfindenden thermischen Desorption. Die durchgezogene Linie zeigt den nach dem Arrhenius-Gesetz zu erwartenden Verlauf bei einer rein thermischen Desorption.

Auch bei Wellenlängen von 328 und 382 nm wurde V_L gemessen. Dabei stellten sich (bei gleicher Strahlungsleistung pro Fläche) folgende Unterschiede gegenüber $\lambda = 255 \text{ nm}$ heraus: a) V_L ist wesentlich kleiner als bei 255 nm (Abb. 4)^[17], b) V_T ist nach einem kurzen Bestrahlungsintervall gegenüber dem vor der Bestrahlung gemessenen Wert deutlich verringert (Abb. 4) und c) der homogene, glasförmige Film (bestrahlt bei -43°C) wird beim Erwärmen nicht mehr, oder erst bei höherer Temperatur als -36°C zerstört (vgl. [9]). Die unter b) und c) genannten Beobachtungen deuten auf die bekannte lichtinduzierte Polymerisation des Schwefels hin. Diese Vermutung konnte durch Untersuchung der Löslichkeit in CS₂ bestätigt werden: Die bestrahl-

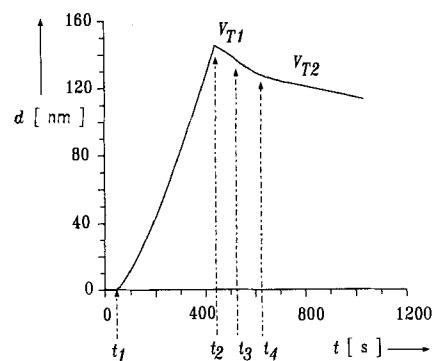


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Schichtdicke d bei Adsorption und thermischer/lichtstimulierter Desorption an einem S₈-Tröpfchenfilm. $\lambda = 328 \text{ nm}$, Substrattemperatur = 0°C , $p = 3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$. Desorptionsgeschwindigkeiten: $V_{T1} = 97 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$ vor der Bestrahlung, $V_{T2} = 59 \times 10^{-3} \text{ nm s}^{-1}$ nach der Bestrahlung. t_1 : effusive Molekularstrahlquelle geöffnet, t_2 : Molekularstrahlquelle geschlossen, t_3 : UV-Licht ein, t_4 : UV-Licht aus. Während der Bestrahlung ist die Desorptionsgeschwindigkeit nicht konstant.

te Schwefelschicht löst sich im Gegensatz zu der unbestrahlten nur unvollständig in CS_2 . Bei $\lambda = 328 \text{ nm}$ ist die Polymerisation stärker ausgeprägt als bei $\lambda = 382 \text{ nm}$, während bei Wellenlängen von 418 und 437 nm keine Polymerisation feststellbar ist.

Bemerkbar macht sich Polymerisation auch bei einer Wellenlänge von 255 nm, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als bei $\lambda = 328$ oder 382 nm. Die Wellenlängenabhängigkeit der lichtstimulierten Desorption hingegen verhält sich umgekehrt: Sie tritt bei $\lambda = 255 \text{ nm}$ wesentlich stärker auf (10- bis 20fache Desorptionsgeschwindigkeit) als bei $\lambda = 328$ oder 382 nm.

Experimentelles

UV-Lichtquelle: Xe-Hochdruckgasentladungslampe Fa. Oriel, Leistungsaufnahme 1000 W, Model Nr. 6271. Strahlungsleistung an der Substratoberfläche: 4 bis 20 mWcm⁻² bei 255 nm, 4 bis 200 mWcm⁻² bei 328 und 382 nm, gemessen mit Radiometer RJ 7100, Fa. Laser Precision Corp., Meßkopf RJ P 735.

Interferenzfilter: Reflexionsinterferenzfilter $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$: $T_{\max} = 79.0\%$, HW = 8.9 nm. Transmissionsinterferenzfilter $\lambda_{\max} = 328 \text{ nm}$, $T_{\max} = 52.0\%$, HW = 5.5 nm; $\lambda_{\max} = 382 \text{ nm}$, $T_{\max} = 32.5\%$, HW = 8.0 nm; $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$, $T_{\max} = 48.0\%$, HW = 21.0 nm; $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$, $T_{\max} = 61.5\%$, HW = 20.5 nm; $\lambda_{\max} = 656 \text{ nm}$, $T_{\max} = 57.0\%$, HW = 20.0 nm.

Schichtdickenmonitor: Typ E 5550, Fa. Plano W. Plannet GmbH, Marburg; Auflösungsvermögen 0.1 nm, Oberfläche des Meßkopfes 28 mm², temperierbar von +120 bis -100°C.

Vakuumkammer und Pumpstand: Länge der Vakuumkammer 800 mm, Durchmesser 160 mm, Pumpstand EXT 100/200, Fa. Edwards.

Effusive Molekularstrahlquelle: 40 cm langes, wasserheiztes Quarzrohr, gefüllt mit $\alpha\text{-S}_8$ (99.99%, Fa. Aldrich), Innendurchmesser: 20 mm, Durchmesser der verschließbaren Öffnung: 4 mm, Abstand vom Substrat: ca. 50 mm, Temperatur +20 bis max. +79°C, entsprechend einem $\alpha\text{-S}_8$ -Gleichgewichtsdampfdruck von 1.1×10^{-3} mbar (bei +79°C). Der Anteil von S_8 -Ringen im Dampf über sublimierendem $\alpha\text{-S}_8$ liegt bei über 99% [18].

Eingegangen am 19. Februar 1992 [Z 5195]

- [1] Während die lichtinduzierte Polymerisation seit langem bekannt ist, konnte die Existenz von Radikalen erst in den letzten Jahren durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden [3, 6].
- [2] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 149.
- [3] S. R. Elliot, *J. Phys. (Paris)* **1981**, *42*, 387.
- [4] R. Steudel, G. Holdt, A. T. Young, *J. Geochem. Res.* **1986**, *91*, 4971.
- [5] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 682.
- [6] R. Steudel, K. Zink, J. Albertsen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 502, zit. Lit.
- [7] S. Hamada, Y. Nakazawa, T. Shirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3096.
- [8] Die Größe der Tröpfchen variiert in Abhängigkeit von der Dauer der Bedämpfung von weniger als 1 μm bis zu etwa 100 μm und nimmt mit fortschreitender Adsorption zu. Sie haben eine geringe Viskosität und sind auf der Substratoberfläche leicht verschiebbar.
- [9] Beim Erwärmen auf über -33°C reißt der unbestrahlte Film irreversibel unter Bildung der Tröpfchenschicht.
- [10] P. Mondrian-Monval, *Ann. Chim.* **1939**, *3*, 5.
- [11] A. V. Tobolsky, W. MacKnight, R. B. Beevers, V. D. Gupta, *Polymer* **1963**, *4*, 423.
- [12] Hierbei handelt es sich jedoch um Schwefel, der aus einer Schmelze durch Abschrecken erhalten wurde und neben S_8 -Ringen unter anderem auch *catena*-Polyschwefel (μ -Schwefel) enthält.
- [13] G. P. Ford, V. K. La Mer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1959.
- [14] R. Steudel, D. Jensen, P. Göbel, P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 118.
- [15] Es sei angemerkt, daß zur Ermittlung der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption (V_L) die Geschwindigkeit der thermischen Desorption (V_T) von der Desorptionsgeschwindigkeit nach Einschalten des UV-Lichtes (V) subtrahiert wurde ($V = V_L + V_T$), da außer bei tiefen Temperaturen der Schwefel zusätzlich zu der lichtstimulierten Desorption auch thermisch desorbiert.
- [16] In diesem Zusammenhang interessant wäre die Untersuchung der Zusammensetzung, Struktur und Energie der desorbierten Teilchen. Von uns durchgeführte, vorläufige massenspektrometrische Untersuchungen deuten die Möglichkeit an, daß S_2 und S_6 als desorbierende Spezies auftreten könnten. Eine photolytische Spaltung von S_8 -Ringen in kleinere Bruchstücke wird von Steudel et al. [6] diskutiert.
- [17] Die Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption V_L bei 328 und 382 nm war nicht ausreichend groß, um ihre Abhängigkeit von der Lichtintensität zu untersuchen.
- [18] J. Berkowitz in *Elemental Sulfur* (Hrsg.: B. Meyer), Wiley, New York, 1965, S. 152.

Deuterium-induzierte Phasenumwandlung eines organischen Metalls – ein ungewöhnlicher Isotopeneffekt**

Von Siegfried Hünig*, Klaus Sinzger, Martina Jopp, Dagmar Bauer, Werner Bietsch, Jost Ulrich von Schütz und Hans Christoph Wolf

Im folgenden wird in eindrucksvoller Weise die extreme Empfindlichkeit^[11] der metallischen Leitfähigkeit von $(2,5\text{-Me}_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$ (DCNQI = *N,N'*-Dicyanohinondiimin) gegen geringe Strukturveränderungen demonstriert. Während die Leitfähigkeit beim Kupfersalz des nichtdeuterierten 2,5-Me₂-DCNQI bis zu tiefsten Temperaturen (0.45 K) ansteigt und bei 10 K bereits 500 000 Scm⁻¹ erreicht, wechselt sie bei Teil- oder Volldeuterierung von einem quasi-dreidimensionalen Verhalten mit $\sigma \approx 10^3$ Scm⁻¹ bei Raumtemperatur zu einer quasi-eindimensionalen Leitung unterhalb der Übergangstemperatur T_{M-1} . Dabei ändert sich σ um ca. acht Größenordnungen innerhalb weniger K.

In systematischen Untersuchungen wurde gezeigt, daß alle von 2,5-disubstituierten DCNQIs abgeleiteten Kupfer-Radikalionensalze **1** mit den Substituentenkombinationen $R^1 = R^3$ und $R^1 \neq R^3 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ in der gleichen Raumgruppe *I*₄₁/*a* kristallisieren und zumindest bei Raumtemperatur metallische Leitfähigkeit aufweisen^[2]. Beginnend mit ca. 200–1000 Scm⁻¹ (bei Raumtemperatur), steigt diese beim Abkühlen stetig an. Wird das Substitutionsmuster in **1** vorwiegend von den kleinen Substituenten Cl und Br bestimmt, so erfolgt zwischen $T_{M-1} = 160$ –230 K eine Phasenumwandlung zum metallähnlichen Halbleiter (zur Begriffsdefinition siehe^[3]), während die großen Substituenten OCH_3 und I metallische Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen garantieren.

	R^1	R^3	H/D	T_{M-1} [K]
	1a	CH_3	CH_3	H –
	1b	CH_3	CD_3	H 58
	1c	CD_3	CD_3	H 73
	1d	CD_3	CD_3	D 82
	1e	CH_3	Br	H 160
	1f	Br	Br	H 160

Es ist in dieser Stoffklasse bereits bekannt, daß beim kontinuierlichen Abkühlen die *c*-Achse (Stapelachse) des Kristallgitters zunehmend (bei **1a** insgesamt um 2%) gestaucht wird, während sich die *a*-Achse sehr geringfügig (bei **1a** um 0.09%) verlängert^[4, 5]. Die damit verbundene Abflachung der nahezu tetraedrischen Ligandenanordnung am Kupfer (Vergrößerung des Koordinationswinkels α ; vgl. Abb. 1) hat zur Folge, daß der bei idealer tetraedrischer Koordination entartete t_{2g} -Satz der Kupfer-3d-Orbitale infolge Symmetrieverniedrigung von T_d nach D_{2d} zunehmend aufgespalten wird^[6]. Überschreitet der Koordinationswinkel α eine kritische Schwelle (127–128°^[6]), so erfährt der Kristall eine Pha-

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. K. Sinzger, M. Jopp
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

D. Bauer, Dipl.-Phys. W. Bietsch, Dr. J. U. von Schütz,
Prof. Dr. H. C. Wolf
3. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) gefördert.