Table 1. Mean Amplitudes of Vibration (1) and Bastiansen-Morino Linear Shrinkages for $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$ in Å.

Atom Pair	1	
	0 °K	298 °K
C—H	0.0782	0.0782
C—C	0.0469	0.0474
C≡C	0.0365	0.0365
Si—C	0.0479	0.0508
Si—H	0.0900	0.0901
C...C	0.0503	0.0512
Si...C (short)	0.0495	0.0530
Si...C (long)	0.0575	0.0626
C...H (Methyl) (short)	0.1057	0.1069
C...H (Methyl) ((long)	0.1236	0.1336
Si...H (Methyl)	0.1358	0.1628
C...H (Silyl) (short)	0.1242	0.1274
C...H (Silyl) (medium)	0.1380	0.1475
C...H (Silyl) (long)	0.1499	0.1732
H...H (Methyl)	0.1256	0.1258
H...H (Silyl)	0.1501	0.1510
trans-H...H	0.1732	0.1828
gauche-H...H	0.2250 ^a	0.3682 ^a
	0.2123 ^b	0.2726 ^b
δ C...C	0.0081	0.0134
δ Si...C (short)	0.0083	0.0155
δ Si...C (long)	0.0167	0.0376

^a at torsional frequency 50 cm⁻¹.^b at torsional frequency 150 cm⁻¹.⁵ J. H. MEAL and S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 [1956].

Über die Bildung von Molekülkomplexen bei der Feldionisation organischer Moleküle

H. D. BECKEY und M. D. MIGAHEID

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2063—2066 [1971]; eingeg. am 12. Oktober 1971)

Hetero-dimer ions are observed in the field ionization mass spectra of aniline-nitrobenzene mixtures, and also in mixtures of some other organic substances which yield charge-transfer complexes in solutions. It is shown that the structure of the hetero-dimer ions is different from the sandwich structure of the corresponding CT-complexes in solutions. Arguments are given for assuming hydrogen bonds between the components of the complexes, with an additional weak CT-bond.

JOB und PATTERSON¹ haben vor einigen Jahren in den Feldionisations (FI)-Massenspektren von Mischungen von Nitrobenzol und Anilin (Nb, An) hetero-Dimere der Zusammensetzung (Nb—An)⁺ gefunden, die sie als „Charge Transfer Complexes“ (CT) bezeichne-

Coriolis Coupling Constants

The most important first order Coriolis coupling constants viz. $\zeta^Z(E_a \times E_b)$ were calculated by the method of MEAL and POLO⁵ and they are given in Table 2. The calculated values of Duncan and the experimentally observed values are also given in Table 2 for comparison.

Table 2. Diagonal Elements of $\zeta^Z(E_a \times E_b)$ fgr $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$.

$\zeta^Z(E_a \times E_b)$	This work	Ref. ²	Exptl. (Ref. ¹)
ζ_{99}^{99}	0.0599	0.06	—
ζ_{1010}^{1010}	0.0153	0.01	0
ζ_{1111}^{1111}	—0.3161	—0.29	—
ζ_{1212}^{1212}	0.4162	0.38	—
ζ_{1313}^{1313}	—0.2271	—0.21	—0.23
ζ_{1414}^{1414}	0.3144	0.35	0.34
ζ_{1515}^{1515}	0.8423	0.83	—
ζ_{1616}^{1616}	0.9135	0.88	—

Acknowledgement

The author expresses his sincere thanks to Professor S. J. CYVIN for his interest in this work. Thanks are also due to Norges Teknisk Naturvitenskapelige Forskningsråd, Oslo, for financial assistance through the award of a Post Doctorate Fellowship.

ten. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob diese Beobachtung sich auf andere Molekülpaaire mit Donator-Akzeptoreigenschaften übertragen läßt und ob die Struktur der hetero-Dimeren derjenigen von CT-Komplexen in Lösung unter normalen Bedingungen entspricht. BLOCK² fand, daß die in Lösung stabilen Donator-Akzeptor-Komplexe Naphthalin—Chinon im FI-Massenspektrum nicht nachweisbar sind. Auch deren metastabile Zerfallsprodukte waren nicht zu beobachten.

Experimentelles

Für die Untersuchungen wurde ein ATLAS-CH4-Massenspektrometer mit einer speziellen Feldionenquelle³ benutzt. Als Feldanode wurden Wolframdrähte von 10 µm Durchmesser verwandt, die mit Benzonitril aktiviert wurden⁴. Die Feldionisation erfolgte also an halbleitenden, organischen Mikronadeln (bei Feldstärken von größenordnungsmäßig 5·10⁷ V/cm). Die Sub-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. BECKEY, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

¹ B. E. JOB u. W. R. PATTERSON, Some Newer Methods in Structural Chemistry, Ed. by R. BONNET and J. G. DAVIS, London 1967, p. 129.

² J. BLOCK, Z. Physikal. Chem. NF **64**, 199 [1969].

³ H. D. BECKEY u. A. HEINDRICH, Meßtechnik **78**, 212 [1970].

⁴ H. D. BECKEY, E. HILT, A. MAAS, M. D. MIGAHEID u. E. OCHTERBECK, Int. J. Mass Spectry. Ion Phys. **3**, 161 [1970].

stanzen wurden nach Verdampfung durch ein konventionelles Gaseinlaßsystem in die Ionenquelle eingeführt. Der Gasdruck in der Ionenquelle in der Umgebung der Feldanode betrug einige 10^{-4} Torr. Die Feldanoden- bzw. Kathodenspannungen waren: +4 bzw. -6 kV.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Massenspektren in den FI-Massenspektren von Anilin, Nitrobenzol und einer 1:1-Mischung dieser Substanzen bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur der Feldanode von etwa 150 °C (Heizung des Anodendrahtes durch einen Strom von 20 mA).

Als normales Bruchstückion wird ein einfach und ein doppelt geladenes Nitrobenzolon, aus dem ein Sauerstoffatom abgespalten wurde, gefunden. Ferner können ein oder zwei Wasserstoffatome aus dem adsorbierten Anilin abgespalten werden. Im übrigen weisen die Spektren nur metastabile Ionen auf, deren relative Intensitäten ebenso wie die der normalen Fragment-Ionen unter 1% liegen. Von den Molekülverbindungen weist das hetero-Dimere Anilin-Nitrobenzol-Ion ($\text{Nb}-\text{An}$)⁺ weitaus die größte Intensität auf ($m/e=216$, $i_{\text{rel}}=1,3$ bezogen auf $i_{\text{An}}=100,00$). Mit rasch abnehmender Intensität werden Molekülverbindungen in der Abstufung (2Nb)⁺, ($2\text{Nb}-\text{An}$)⁺, (3Nb)⁺ und (2An)⁺ gebildet.

Die aus Tab. 1 ersichtliche starke Abnahme der Intensität der Molekülkomplexe mit der Temperatur des Ionenemitters weist darauf hin, daß die Komplexe nicht in der Gasphase, sondern an der Oberfläche der Feldanode gebildet werden. Dies ist ohnehin einleuchtend, weil der Druck von einigen 10^{-4} Torr in der Ionenquelle zu niedrig für Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase mit nennenswerter Stoßausbeute ist. Man muß also davon ausgehen, daß die Molekülkomplexe

in der adsorbierten Schicht auf der Feldanode gebildet werden.

Die Frage ist, welcher Art der Mechanismus der Molekülkomplexbildung und wie die Struktur der Komplexe beschaffen ist.

In einer Lösung von Anilin und Nitrobenzol in einem organischen Lösungsmittel wird eine Bildung von CT-Komplexen angenommen, bei denen die Moleküle sandwichartig flach übereinanderliegen, und die Dipolmomentvektoren der beiden Substituenten NO_2 und NH_2 einander entgegengerichtet sind.

Die Verhältnisse dürften bei der Feldionisation erheblich anders sein. Sowohl Anilin als auch Nitrobenzol werden an der Feldanode adsorbiert. Dabei orientieren sich die Moleküle so, daß der Dipolmomentvektor dem elektrischen Feldvektor entgegengesetzt ist (s. Abb. 1). Beim Anilin ist die funktionelle Gruppe

Abb. 1. Orientierung von Anilin und Nitrobenzol an der Feldanode im hohen elektrischen Feld.

von der Feldanode fort, beim Nitrobenzol zu ihr hin orientiert. Wenn die Bildung von hetero-Dimeren — wie noch begründet wird — auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht, denen noch eine schwache CT-Bindung überlagert ist⁵, so ist im Feld die Anordnung der he-

m/e	Ion bzw. Prozeß	20 °C Anilin	20 °C Nitro- benzol	20 °C Mischung Nb—An 1 : 1	150 °C Mischung Nb—An 1 : 1
40 *	$(\text{An}-\text{Nb})^+ \rightarrow \text{An}^+ + \text{Nb}$	—	—	0,2	0,02
91	$(\text{M}-2)^+$, An	0,9	—	—	—
92	$(\text{M}-1)^+$, An	0,9	—	—	—
93	M^+ , An	100,0	—	100,0	100,0
94	$(\text{M}+1)^+$, An	7,7	—	7,9	7,5
95	$(\text{M}+2)^+$, An	0,4	—	0,5	0,4
123	M^+ , Nb	—	100,0	100,0	100,0
124	$(\text{M}+1)^+$, Nb	—	8,2	8,7	7,6
125	$(\text{M}+2)^+$, Nb	—	1,0	1,3	1,0
186	$(2\text{An})^+$	0,005	—	0,01	—
216	$(\text{An}+\text{Nb})^+$	—	—	1,3	0,02
246	$(2\text{Nb})^+$	—	0,2	0,2	—
339	$(2\text{Nb}+\text{An})^+$	—	—	0,03	—
369	$(3\text{Nb})^+$	—	—	0,03	—

Tab. 1. Relative FI-Intensitäten von Anilin und Nitrobenzol bzw. Mischungen im Verhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur und bei 150 °C. Die zu den einzelnen Komponenten gehörigen Intensitäten sind auf die entsprechenden Molekülionenintensitäten bezogen ($i_{\text{rel}}=100$). Die Hetero-Dimeren und ihre metastabilen Zerfallsprodukte sind auf die Anilin-Ionenintensität normiert. (Metastabile Ionen sind durch * gekennzeichnet.)

⁵ H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 445 [1954]. — P. G. Pranik u. V. Kumar, Proc. Indian Acad. Sci. **58**, 29 [1963]. — S. Bratoz, Advances Quantum Chem. **3**, 209 [1967]. — S. Singh, A. S. N. Murthy u. C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc. **62**, 1056 [1966]. — A. S. N. Murthy

u. C. N. R. Rao, J. Mol. Struct. **6**, 253 [1970]. — E. Lipert u. D. Oechsler, Z. Physikal. Chem. NF **29**, 403 [1961]. — S. Nagakura, Proc. of the International Symposium of Molecular Structure and Spectroscopy, Tokio 1962, D. 114-1.

Abb. 2. Resonanzstrukturen des Molekülionenkomplexes (Nitrobenzol—Anilin)⁺ (Wasserstoffbrücken mit überlagertem CT-Prozeß. Die zu I a, b, II a, b jeweils symmetrischen Resonanzstrukturen sind nicht eingezeichnet).

tero-Dimeren nur in der in Abb. 2 gezeigten Anordnung möglich. Abbildung 2 gibt die Resonanzstrukturen wieder, die formal eine Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem CT-Prozeß darstellen. Die zu einer dominierenden Wasserstoffbrücke führenden Konfigurationen I und II bei den hetero-Dimeren werden durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen N⁺ und δ(−) am O^(−) begünstigt.

Der Schluß, daß der (Nb—An)⁺-Komplex vor allem durch Wasserstoffbrücken gebunden wird, kann aus folgenden zwei Beobachtungen gezogen werden.

1. Es wurden Mischungen von Anilin, N-Methylanilin (N-MAn) und N,N-Dimethylanilin (N,N-DMAAn) mit Nitrobenzol untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Zunahme der K_c-Werte der CT-Komplexe mit Nb in Lösungen ist auf die steigende Donatorstärke in Richtung vom Anilin zum N,N-Dimethylanilin zurückzuführen⁶. Die relative FI-Intensitätszunahme beim Heterokomplex des N-Methylanilins mit Nb um den Faktor 1,7 ist vermutlich auf die Abnahme der Ionisierungsenergie durch die Methylsubstituierung zurückzuführen. Infolge weiterer Abnahme der Ionisierungsenergie bei doppelter Methylsubstituierung des Anilins sollte man eine nochmalige Zunahme der Intensität der Molekülkomplexe erwarten. Tabelle 2 weist dagegen eine drastische Abnahme der Intensität des

(N,N-DMAAn—Nb)⁺-Komplexes aus. Diese Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß sich zwar zwischen An⁺ und N-MAn⁺ einerseits und Nb andererseits Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, nicht jedoch zwischen N,N-DMAAn⁺ und Nb. Die geringe Restintensität des (N,N-DMAAn—Nb)⁺-Komplexes muß demnach auf eine schwache CT-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

2. Zwischen Anilin⁺ und Nitrobenzol bilden sich außer Dimeren (An—Nb)⁺ (1,0%) auch Trimere (An—2 Nb)⁺ mit geringer Häufigkeit (0,03%). Wenn Verknüpfungen durch Wasserstoffbrücken vorliegen, dann kann nur ein Nitrobenzolkomplex mit einem N-Methylanilin⁺ verbunden werden. In der Tat findet man im FI-Massenspektrum dieses Systems nur hetero-Dimere (N-MAn—Nb)⁺ und keine Trimeren (N-MAn—2 Nb)⁺.

Hetero-Molekülkomplexe konnten ferner zwischen Anilin als Protonendonator bzw. Nitrobenzol als Protonenakzeptor und einigen korrespondierenden anderen aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden, die unter normalen Bedingungen im Neutralzustand in Lösung als Donator-Akzeptor-Komplexe fungieren (Tab. 3 und 4).

Tab. 2. Relative FI-Intensitäten der hetero-Dimeren aus Nitrobenzol und Anilin⁺ bzw. Methyl-substituierten Anilinen⁺, bezogen auf den Nitrobenzol⁺-Molekülpeak. Gleichgewichtskonstanten K_c für die CT-Komplex-Bildung der neutralen Verbindungen in Lösungen.

Substanz	relative FI-Intensität	K _c
Anilin	1,0	3,0
N-Methylanilin	1,7	7,7
N,N-Dimethylanilin	0,09	9,7

Substanz	rel. FI-Intensität
Benzol	—
Pyridin	0,4
Benzaldehyd	1,0
Acetophenon	1,6
Nitrobenzol	1,3
Benzonitril	3,9
O-Tolunitril	1,6
Benzylcyanid	0,3

Tab. 3. Relative FI-Intensitäten von hetero-Dimeren zwischen Anilin⁺ und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Anilin⁺-Molekülpeak. Mischungsverhältnis 1 : 1.

Auch zwischen Benzolnitril und einer Reihe von aromatischen Verbindungen werden Molekülkomplexe gebildet (Tab. 4). Der Gang der FI-Intensitäten in der Reihenfolge An⁺, N-MAn⁺, N,N-DMAAn⁺ ist derselbe wie bei den Komplexen zwischen Nitrobenzol und den

⁶ G. BRIEGLER, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

Tab. 4. Relative FI-Intensität von hetero-Dimeren zwischen Nitrobenzol⁺ bzw. Benzonitril⁺ und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Nitrobenzol⁺- bzw. den Benzonitril⁺-Molekülpeak (Mischungsverhältnis 1:1).

Substanz	relative FI-Intensität	
	Nitrobenzol	Benzonitril
Anilin	1,0	2,0
N-Methylanilin	1,7	3,8
N,N-Methylanilin	0,09	0,1
o-Toluidin	0,7	0,7
m-Toluidin	0,6	0,7
Phenol	1,6	1,8

entsprechenden Anilinionen. Außerdem werden metastabile Zerfälle der Komplexe von einem bzw. zwei

Benzonitrilmolekülen mit Anilin⁺ beobachtet. Es wird daher sowohl bei der Komplexbildung von Nitrobenzol als auch von Benzonitril mit Anilin⁺ der gleiche Bildungsmechanismus bzw. die gleiche Bindungsart angenommen (Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem schwachem CT-Prozeß).

Ein systematischer Gang der FI-Intensitäten der hetero-Komplexe mit den in Lösung gemessenen CT-Gleichgewichtskonstanten K_c oder den Hammettschen Konstanten der Neutral-Komplexe kann wegen des Dominierens der Wasserstoffbrückenbindung bei den Hetero-Komplexen nicht erwartet werden und wurde auch nicht beobachtet.

Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen *

H. J. KELLER, D. NÖTKE und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **26 a**, 2066—2068 [1971]; eingeg. am 26. Oktober 1971)

Spectroscopic Investigations of Coordination Compounds
XV. One-dimensional metallic properties of solid complexes crystallizing in a columnar structure

The existence of an one-dimensional metallic state in crystallized transition metal complexes with a columnar crystal structure can be identified by their linearly polarized metal-like reflection. Compounds of this type do not show a macroscopically detectable metallic conductivity.

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Darstellung und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen, die in der sogenannten „Kolumnarstruktur“ kristallisieren, zunehmendes Interesse gefunden²⁻⁸. Bei diesen Verbindungen sind im festen Zustand weitgehend ebene Komplexein-

heiten geldrollenartig so aufeinander gestapelt, daß eine lineare Anordnung von Metallionen entsteht. Die Wechselwirkungen zwischen den in der Stapelrichtung sich ausdehnenden Elektronenwolken der Zentralmetallionen verleihen diesen Verbindungen ganz spezielle Festkörpereigenschaften, vor allem optisch⁹⁻¹¹ und elektrisch¹²⁻¹⁶ stark anisotropes Verhalten. Hinzu kommt, daß sich Komplexe dieser Art möglicherweise zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern eignen: Nach einem Modell von LITTLE¹⁷ sollte in einem System eines eindimensionalen Leitfähigkeitsstranges — isoliert umgeben von leicht polarisierbaren Molekülgruppen — die zur Supraleitfähigkeit notwendige Kopplung der delokalisierten Elektronen zu „Cooper-Paaren“ über einen auch bei höheren Temperaturen wirksamen Excitonenmechanismus möglich sein. Voraussetzung für die Verifizierung der Littleschen Hypothese ist der Nachweis eines eindimensional-metallischen Zustandes an Vertretern der obengenannten Verbindungsklasse. Die gezielte Synthese eines derartigen Festkörpers ist also erst dann möglich, wenn man eindeutig nachprüfen kann, ob die ausgewählten Komplex-Verbindungen diese Mindestforderung erfüllen.

Reprint requests to Prof. Dr. H. J. KELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuheimer Feld 7.

* XIV. Mitteilung dieser Reihe siehe Ref. ¹.

¹ H. J. KELLER, P. LAUBERAU u. D. NÖTKE, Z. Naturforsch. **24b**, 257 [1969].

² L. E. GODYCKI u. R. E. RUNDLE, Acta Cryst. **6**, 487 [1953].

³ C. V. BANKS u. D. W. BARNUM, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3579 [1958].

⁴ J. R. MILLER, J. Chem. Soc. London **1961**, 4452; Adv. Inorg. Radiochem. **4**, 133 [1962].

⁵ P. DAY, A. F. ORCHARD, A. J. THOMSON u. R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **42**, 1973 [1965].

⁶ K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

⁷ L. V. INTERRANTE u. R. P. MESSMER, Inorg. Chem. **10**, 1174 [1971].

⁸ H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1309 [1971].

⁹ S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951]; Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

¹⁰ DON S. MARTIN JR., R. A. JACOBSON, L. D. HUNTER u. J. E. BENSON, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹¹ Y. OHASHI, J. HANAZAKI u. S. NAGAKURA, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹² H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20b**, 1145 [1965].

¹³ G. PITT, L. K. MONTEITH, L. F. BALLARD, J. P. COLLMAN, J. C. MORROW, W. R. ROPER u. D. ULKÜ, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4286 [1966].

¹⁴ L. ATKINSON, P. DAY u. R. J. P. WILLIAMS, Nature London **218**, 668 [1968].

¹⁵ P. S. GOMM, T. W. THOMAS u. A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc. Ser. A London **1971**, 2154.

¹⁶ L. V. INTERRANTE u. F. P. BUNDY, Inorg. Chem. **10**, 1169 [1971].

¹⁷ W. A. LITTLE, Phys. Rev. A **134**, 1416 [1964]; J. Polymer Sci. C **29**, 17 [1970].