

die intensive Grünfärbung scheint aber dem Chinomethan XLV zu entsprechen, da der Radikalgehalt zwischen 145 °C und 165 °C nur wenig zunimmt, obwohl die Farbe erheblich intensiver wird. Es dürfte demnach oberhalb 100 °C ein Gleichgewicht zwischen dem Biradikal XLVI bzw. seinen Polymeren und dem Chinomethan XLV vorliegen, in dem XLV die energiereichere Form ist. Jedoch sind die magnetischen Messungen dadurch erschwert, daß bei Zimmertemperatur 3proz. Lösungen schon übersättigt sind, brauchbare Werte lassen sich deshalb nur durch eine Reihe von Messungen erhalten. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in schmelzendem Phenanthren (100 °C) ungefähr das dreifache, in siedendem Anisol (154 °C) annähernd das doppelte Molekulargewicht.

Nach Ziegler⁵²⁾ lassen sich Radikale noch in sehr geringer Konzentration durch ihre polymerisationsanregende Wirkung auf Acrylnitril nachweisen. Diese Eigenschaft besitzt der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur nicht, dagegen bei 100 °C (Tabelle 20); in den Fällen, bei denen sich Paramagnetismus hat nachweisen lassen, ist diese Wirkung viel ausgeprägter. Dagegen vermag außer XXXVIII auch XXXVII Acryl-

Verbindung	Bei 20 °C Trübung nach	24 h bei 100 °C
Blindprobe	—	schwache Trübung
„Tschitschibabin“	—	halbfeste Masse
Difluor-Derivat XXXVI	3–4 Tagen	spröde Folie
Fluoren-Derivat XLVI	4 Tagen	(nicht untersucht)
Dimethyl-Derivat XXXV	1 Tag	weißes Pulver
Hexamethyl-Derivat XXXVIII	—	—
Octamethyl-Derivat XXXVII	—	—

Tabelle 20
Polymerisation von Acrylnitril

nitril nicht zu polymerisieren, obwohl das letztere ein 100proz. Biradikal ist, offenbar deshalb nicht, weil infolge sterischer Behinderung — die sich ja auch in der mangelnden Assoziation aus-

⁵²⁾ K. Ziegler, W. Deparade u. H. Kühlborn, Liebigs Ann. Chem. 567, 151 [1950].

wirkt — die Acrylnitril-Molekel gar nicht an das Radikal-Kohlenstoff-Atom herantreten kann. Ein negativer Ausfall der Acrylnitril-Polymerisation ist demnach noch kein exakter Beweis dafür, daß kein Radikal vorhanden ist.

Wenn wir uns hier auf das System des *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoffs beschränken, so sind unseres Erachtens zur Deutung der experimentellen Befunde trotz gewisser Komplikationen keine so komplizierten Theorien notwendig, wie sie F. Seel⁵¹⁾ bzw. E. Müller⁵³⁾ entwickelt haben. Es sind in diesem System das diamagnetische Chinomethan und das paramagnetische Biradikal bzw. dessen Polymere möglich. Ist die Möglichkeit zum Valenzausgleich unter Energiegewinn vorhanden, dann bildet sich das Chinomethan. Ist das chinoide System zu energiereich, z. B. bei dem Fluoren-Derivat oder bei räumlicher Störung an der zentralen Doppelbindung, dann entsteht das Biradikal. Liegen die beiden Zustände energetisch nicht weit auseinander, dann kann man ein thermisches Gleichgewicht zwischen beiden, eine Valenztautomerie, beobachten. Offenbar kommt es auch nicht zur Ausbildung eines Triplettzustandes, wenn die beiden in ihrem Spin nicht abgesättigten Elektronen so weit voneinander entfernt sind, so daß man das Biradikal besser als doppeltes Monoradikal betrachtet.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Herrn Prof. Dr. Reppe, den Farbenfabriken Bayer, A.G., Herrn Prof. Dr. Bayer, den Farbwerken Hoechst, Herrn Prof. Dr. Sieglitz und den Chemischen Werken Hüls danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Unser besonderer Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Continental Gummiwerken A.G., der Kali-Chemie A.G. und auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, ohne deren finanzielle Unterstützung unsere Arbeiten nicht möglich gewesen wären.

Eingegangen am 21. Januar 1957 [A 796]

⁵³⁾ Fortschr. chem. Forsch. 7, 325 [1949–1950].

Neue Methode zur Darstellung von Metallchalkogeniden

Von Dr. R. NITSCHKE*)

Aus den Laboratorien der Siemens-Reinigerwerke AG., Erlangen

Unlösliche Metallchalkogenide hohen Reinheitsgrades erhält man über die Reduktion von elementarem Chalkogen mittels Aluminiums in einer wäßrigen Ammoniak-Suspension zu Ammoniumchalkogenid. Nach Filtration der Reaktionsprodukte wird die Ammoniumchalkogenid-Lösung zur Ausfällung des gewünschten Metallchalkogenids verwendet.

Metallchalkogenide vom Typus MeCh (Me = Zn, Cd, Hg, Cu, Pb und andere; Ch = S, Se, Te) werden in der Halbleiterphysik, besonders als Leuchtstoffe und Photoleiter gebraucht. Notwendig ist ein extrem hoher Reinheitsgrad, insbes. dürfen keine Schwermetallspuren vorhanden sein. Zur Darstellung dieser Substanzen ist daher meist eine komplizierte Vorreinigung der Ausgangsmaterialien notwendig. Die klassische Darstellung, Ausfällung der Metallchalkogenide durch gasförmigen Chalkogenwasserstoff, liefert nur bei den Sulfiden befriedigende Ergebnisse. Eine analoge Darstellung der Selenide¹⁾ und Telluride²⁾ gestaltet sich wegen der hohen Toxizität und leichten Zersetzlichkeit dieser Gase schwieriger. Die zu ihrer Gewinnung meist benutzten Verbindungen Al₂Se₃³⁾ und Al₂Te₃⁴⁾ sind schwer zugänglich und müssen erst gesondert hergestellt werden.

Als weitere Darstellungsmöglichkeiten kommen in Frage:

- Reaktion aus den Elementen im festen oder gasförmigen Zustand⁵⁾;
- Reaktion im festen Zustand bei erhöhter Temperatur nach:
$$3 \text{ Se} + 2 \text{ MeO} + \text{MeS} = \text{SO}_2 + 3 \text{ MeSe} \text{ oder } \text{MeS} + \text{SeO}_2 = \text{SO}_2 + \text{MeSe}^6)$$
- Reduktion von Metallseleniten bei 900–1000 °C in H₂, H₂S oder NH₃⁷⁾;
- Ausfällung von Metallseleniden aus Lösungen von Alkalisulfoseleniten⁸⁾.

Alle diese Verfahren erfordern jedoch mehr oder weniger umständliche Vorreinigungen der Ausgangsmaterialien, um Substanzen befriedigender Reinheit zu erhalten.

⁵⁾ R. K. Waring, EP. 454 343.

⁶⁾ A. Schleede u. J. Glassner, DBP. 699 302.

⁷⁾ R. Ward in: Preparation and Characteristics of Luminescent Materials, New York 1948.

⁸⁾ E. C. Pitzer u. N. E. Gordon: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 68 [1938]; S. M. Thomsen, AP. 2534562; S. Rothschild, EP. 566 278.

*) Jetzt bei Laboratories R. C. A. Ltd., Zürich, Hardturmstr. 169.

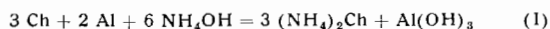
¹⁾ L. Moser u. E. Doctor, Z. anorg. allgem. Chem. 178, 284 [1921].

²⁾ L. Moser u. K. Ertl, ebenda 178, 269 [1921].

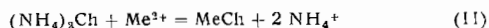
³⁾ W. C. Fernelius: Inorganic Syntheses II, New York 1946.

⁴⁾ J. Dennis u. A. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 36, 882 [1914].

Das neue Verfahren geht von elementarem Chalkogen handelsüblichen Reinheitsgrades aus und schließt eine automatische Reinigung von unerwünschten Schwermetall-Beimengungen ein. Es besteht aus zwei Reaktionsstufen:



Elementares Chalkogen wird zusammen mit Aluminium-Pulver in wäßriger Ammoniak-Lösung suspendiert und zu Ammoniumchalkogenid reduziert.



Das gewünschte Metallchalkogenid wird durch Umsetzen der nach (I) gewonnenen Ammoniumchalkogenid-Lösung mit einer Metallsalzlösung erhalten. Die Reduktion des Chalkogens zum Chalkogenid-Ion erfordert beim Schwefel kräftiges, beim Selen gelindes Erwärmen des Reaktionsgemisches. Beim Tellur läuft sie bereits bei Zimmertemperatur ab. Das anfänglich gebildete Ammoniumchalkogenid löst noch nicht umgesetztes Chalkogen zu stark farbigen Polychalkogeniden, die dann ihrerseits in Lösung weiterreduziert werden. Durch die damit verbundene Oberflächenvergrößerung wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich erhöht. Das Ende der Reaktion ist an der völligen Entfärbung der Lösung zu erkennen; die reinen Ammoniumchalkogenide sind farblos. In den Ausgangsmaterialien vorhandene Schwermetallverunreinigungen werden während der Reaktion entweder als Chalkogenide ausgefällt oder auf Grund ihrer Stellung in der Spannungsreihe auf überschüssigem Aluminium niedergeschlagen, so daß sich eine besondere Vorreinigung erübrigt. Wegen der Luftempfindlichkeit der Ammoniumchalkogenide ist es zweckmäßig die Reaktionen (I) und (II) in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoff ablaufen zu lassen. Bild 1 zeigt die verwendete Apparatur.

Sämtliche Teile sind aus Geräteglas gefertigt und durch Schiffe verbunden. Ein (nicht eingezeichnetes) Aggregat von Hähnen gestattet es je nach den Erfordernissen die einzelnen Öffnungen mit der Stickstoff-Flasche, Außenluft oder Vakuum zu verbinden.

Die Reaktionsmischung, bestehend aus feingepulvertem Chalkogen, entfettetem Aluminium-Pulver und wäßriger Ammoniak-Lösung wird in das Reaktionsgefäß B eingebracht. Nach unten ist B durch eine Glasfritte C abgeschlossen, durch die über den Hahn

15 ein Stickstoff-Strom perlt, der das Reaktionsgemisch agitiert und durch den Hahn 13 entweicht. Nach gründlichem Spülen der gesamten Apparatur mit Stickstoff wird die Reaktion durch Erwärmen mit einer Infrarotlampe in Gang gesetzt bis die Entfärbung der Lösung die vollständige Reduktion anzeigt. Durch Stickstoff-Überdruck auf 13 wird die entstandene Ammoniumchalkogenid-Lösung von Aluminiumhydroxyd und nicht umgesetztem Aluminium durch die Fritte C in das Gefäß E filtriert. Der Rückstand wird mit wäßrigem Ammoniak, das sich im Tropftrichter A befindet, nachgewaschen. E ist unten ebenfalls durch eine Glasfritte F abgeschlossen. Bildet das verwendete Metall lösliche Ammoniak-Komplexe (z. B. Zn, Cd) so kann durch Eintropfen einer ammoniakalischen Metallsalz-Lösung durch den Tropftrichter unmittelbar gefällt werden. Anderenfalls ist die Ammoniumchalkogenid-Lösung zuerst mit Essigsäure zu neutralisieren, um eine Mitfällung von Metallhydroxyd zu verhindern. Ein durch F perlender Stickstoff-Strom sorgt wieder für Durchmischung. Beim Arbeiten in größerem Maßstab wird ein luftdichtes Rührwerk benutzt. Nach beendeter Fällung wird die überstehende Flüssigkeit durch Anlegen von Stickstoff-Überdruck an 15 und Vakuum an 16 durch die Fritte F in das Gefäß G gesaugt und der Niederschlag ausgewaschen. Das geschieht durch Waschflüssigkeit (Wasser bzw. Äthanol) aus dem Tropftrichter D, F wird von der Apparatur getrennt und der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

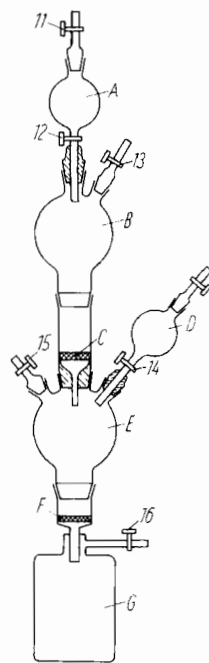


Bild 1
Reduktionsapparatur

Nunmehr können die erhaltenen Produkte nach eventueller Aktivierung zu Halbleitern weiterverarbeitet werden.

Das Verfahren hat den Vorteil, mit leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien, die keiner besonderen Vorreinigung bedürfen, zu arbeiten und Produkte hohen Reinheitsgrades in guter Ausbeute zu liefern. Die Sulfide, Selenide und Telluride von Zink und Cadmium wurden nach dieser Methode in 95–100proz. Ausbeute dargestellt.

Eingegangen am 12. März 1957 [A 800]

Zuschriften

Papierchromatographische Trennung einfacher aliphatischer Alkohole und kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. W. SCHMINKKE
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Die normalen, primären aliphatischen Alkohole lassen sich als 3,5-Dinitro-benzoesäureester an Acetylcellulose-Papier¹⁾ im Durchlaufchromatogramm trennen und nachweisen. (Lösungsmittelgemisch Essigester-Dioxan-Wasser 2,0:4,5:4,6). Auf Acetylcellulose-Papier eigener Herstellung (14% Acetyl) ergeben sich die R_F -Werte der Tabelle 1 (3,5-Dinitro-benzoesäure-methylester = 1,00 gesetzt).

DNB-ester ²⁾	R_F	DNB-ester ²⁾	R_F
Methyl	1,00	n-Heptyl	0,41
Äthyl	0,85	n-Octyl	0,31
n-Propyl	0,73	n-Nonyl	0,25
n-Butyl	0,60	n-Decyl	0,21
n-Pentyl	0,55	n-Undecyl	0,17
n-Hexyl	0,48	n-Dodecyl	0,13

Tabelle 1

¹⁾ F. Micheel u. H. Schweppe, Naturwissenschaften 39, 380 [1952]; Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 53; diese Ztschr. 66, 126 [1954]; F. Micheel u. P. Albers, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 489; Chem. Ber. 89, 140 [1956].

Die Flecken werden am einfachsten mit UV-Licht nachgewiesen. In Glasgefäßen läßt sich die Trennung bequem verfolgen. Man kann die Flecken ferner nach dem Trocknen des Papiers durch Besprühen mit einer 1proz. Lösung von α -Naphthylamin oder Benzidin in 80proz. Äthanol nachweisen (Orange- bis Rotfärbung). Diese Flecken sind im UV-Licht noch empfindlicher nachzuweisen (dunkel auf hellblauem Untergrunde).

Bei aufsteigender Chromatographie lassen sich nur die niederen Alkohole als Dinitrobenzoyl-ester sicher trennen, wobei als Lösungsmittelgemisch Essigester-Dioxan-Wasser (2,0:4,5:4,6) geeignet ist (Tabelle 2).

DNB-ester ²⁾	R_F	DNB-ester ²⁾	R_F
Methyl	0,30	n-Propyl	0,23
Äthyl	0,26	n-Butyl	0,18

Tabelle 2

Eine Mitteilung von Th. Wieland und W. Kracht³⁾ über die Trennung aromatischer kondensierter Kohlenwasserstoffe nach der aufsteigenden Methode mit Acetylcellulose-Papier¹⁾ veranlaßt uns, eigene, schon einige Zeit zurückliegende Ergebnisse darüber bekannt zu geben. Wir haben mit Acetylcellulose-Papier (eigener

²⁾ DNB = Dinitro-benzoyl.

³⁾ Diese Ztschr. 69, 172 [1957].