

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 19 · Seite 637–664 · 7. Oktober 1961

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

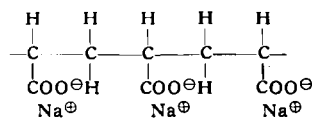
## Polymere als elektrische Leiter und Halbleiter

Von Dr. M. BECHER, *Interchemical Corporation, Central Research Laboratories, New York*  
und Prof. Dr. H. F. MARK, *Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn, N.Y. (USA)*

Elektrisch leitende Kunststoffe kann man erhalten, indem man entweder in das Produkt bewegliche Ionen einbaut oder aber dafür sorgt, daß für die Leitung Elektronen verfügbar sind. Verbindungen letzterer Art gibt es in vielen Verbindungsklassen. Ausführlich behandelt werden hier die Polyvinylene, Chelate und einige Hetero-Verbindungen.

### Bewegliche Ionen

In Polyäthylen mit Carboxy-Seitengruppen lassen sich im alkalischen Bereich Protonen entfernen. Es hinterbleiben negative Ladungen an den Polymer-Ketten und „freie“ Natrium-Ionen in der Nähe der Carboxy-Gruppen, von denen sie abdissoziieren:



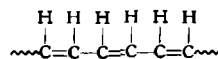
Sulfoxyl und andere dissoziationsfähige Gruppen, die Säuren und Basen ergeben, verhalten sich gleichartig. Es gelingt so, konzentrierte Salz-Lösungen, Säuren oder Basen als Festkörper herzustellen, die beispielsweise die Form von Fasern oder Filmen haben können. Wesentlich ist, daß die Ionen festgelegt werden und nicht leicht von ihrem Platz diffundieren können. Andererseits läßt sich ihre Beweglichkeit durch Änderung der Temperatur, durch Zugabe von Weichmachern oder durch Quellung regulieren. Weichmacher treten zwischen die Molekülketten und erhöhen die Ionenbeweglichkeit.

Damit ist es möglich, die Leitfähigkeit einiger Polymere in einem solchen Ausmaß zu erhöhen, daß sie zu Halbleitern werden und in einigen Fällen für Niederfrequenzströme sogar Leiter darstellen. Durch Substitution aller verfügbaren C-Atome mit dissoziationsfähigen Gruppen lassen sich Ionen-Konzentrationen von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erzielen. Die Verwendbarkeit solcher fester, polarer Elektrolyte ist begrenzt, da sie Temperaturen von über 200–250 °C für längere Zeit nicht unzersetzt standhalten. Sie werden z. B. in Akkumulatoren-Batterien verwandt.

Die Synthese leitender Polymere ist auch durch die Polymerisation von Bicyclopentyl-Derivaten möglich, wie sie mit einer modifizierten *Diels-Alder*-Reaktion (Dien-Synthese) erhalten werden konnten. Solche dunkelfarbige Polymere sind in Gegenwart von Säuren in unpolaren Lösungsmitteln elektrisch leitend. Die Grundlage ihrer elektrischen Eigenschaften ist das Leitvermögen von Ionenpaaren, die während des Protonen-Überganges von der Säure zu dem vollkonjugierten Bindungssystem des Polymeren gebildet werden. (Mit Cyclopentadien in Gegenwart von Trichloressigsäure als Katalysator entsteht ein Trichloressigsäureester des 3-(Cyclopenta-2'.4'-dienyl)-cyclopentanols als Endprodukt).

### Synthese polymerer Halbleiter durch Einführung von Elektronen

Die Leitfähigkeit polymerer Strukturen kann auch durch Erhöhung ihres Elektronenleitvermögens vergrößert werden. In Polyäthylen besteht jede Bindung aus einem Elektronenpaar. Die Bindungsenergie dieser Elektronen ist hoch, etwa 3–5 eV. Man kann jedoch benachbarte Wasserstoffatome aus der Polymerkette entfernen und so durchgehend konjugierte Doppelbindungen erzeugen.



Die Orbitals der  $\pi$ -Elektronen in einem Polymeren mit konjugierten Doppelbindungen sind nun viel weiter von den Kohlenstoffkernen entfernt und die Elektronen demgemäß beweglicher: Mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen fällt ihre Bindungsenergie. Dieser Abfall beruht auf dem Resonanz-Phänomen und damit im wesentlichen auf der Überlappung der Elektronen-Eigenfunktionen der verschiedenen Bindungen. Berechnungen auf der Basis der in Frage kommenden Potential-Energien zeigen, daß lange Ketten durchkonjugierter Doppelbindungen nahezu metallische Leitfähigkeiten erreichen sollten.

Ganz allgemein enthalten solche Materialien eine große Anzahl von  $\pi$ -Elektronen, die die innere Energie des Systems und ihre eigene Anregungsenergie für den Übergang in den Triplett-Grundzustand herabsetzen. Ursache ist die Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten freien Niveau.

Experimentelle Daten bestätigen, daß die Eigenschaften von Polymeren mit konjugierten Doppelbindungen von folgenden Faktoren abhängen: Länge und Struktur des konjugierten Systems, Art und Ausmaß der Konjugation von Seitengruppen, Anwesenheit von Hetero-Atomen in der Kette und physikalischer Charakter des Polymeren.

### Polymere mit konjugierten Doppelbindungen (Polyvinylene)

In diesen Polymeren stabilisieren die C=C-Bindungen die Konformation aller Verknüpfungen. Eine Verlängerung des konjugierten Systems vermehrt die Anzahl der möglichen Struktur-Isomeren. Polyvinylene wurden nach vielerlei Methoden dargestellt.

Oligomere bis zu 12 und 15 konjugierten Doppelbindungen wurden z. B. durch Polykondensation aufgebaut<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Kahn, *Angew. Chem.* 71, 93 [1959].

Die Polymerisation von Alkyl- oder Aryl-acetylenen zu Polyvinylene gelingt in Gegenwart anionischer oder stereo-regulierender Mischkatalysatorkomplexe ( $R_3Al + TiCl_3$ ) bei 40–70 °C<sup>2,3</sup>). Phenylacetylen läßt sich bei 150 °C leicht in ein lösliches gelbes oder nahezu schwarzes Polymer mit einem Molgewicht von 1100–1500 überführen<sup>2</sup>). Polyaryl-acetylene (wie Polyphenyl-acetylen, Polytolan) geben scharfe Elektron-Spin-Resonanz-Banden, wie sie für ein-same Elektronen entlang konjugierter Systeme charakteristisch sind ( $10^{17}$ – $10^{19}$  paramagnetische Zentren pro Gramm), ebenso wie verhältnismäßig hohe magnetische Suszeptibilitäten ( $\chi$  um  $1,3 \cdot 10^{-6}$ ). Die magnetische Suszeptibilität und die Intensität der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) nehmen beim Erhitzen der Polymeren auf 300 bis 400 °C zu. Sie steigen in der Regel im gleichen Maße, wie sich die Länge des Konjugationssystems vergrößert und sich damit die Farbe der Proben vertieft.

Elektron-Spin-Resonanz-Daten und Infrarot-Spektren der Polyphenyl-acetylene stimmen mit dem Auftreten ununterbrochener  $\pi$ -Elektronen-Konjugation überein (vgl. Tabelle 1).

Winslow und Mitarbeiter<sup>7</sup>) konnten durch Erhitzen von Polyvinylidenchlorid und anoxydiertem Polydivinylbenzol Produkte mit Halbleiter-Eigenschaften erhalten. Messungen der Elektron - Spin - Resonanz lassen einen engen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung, Halbleitereigenschaften und Anzahl der freien Elektronen erkennen.

Die Eigenschaften solcher pyrolytisch gewonnener Produkte beruhen vermutlich auf der weitgehenden Konjugation in einem starren und dichten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Gerüst. Die anscheinend niedrigen Energiebeträge, die erforderlich sind, um Leitungsträger zu erzeugen, führen zu Vermutungen über die Elektronenbewegung in aromatischen Verbindungen. Der scharfe Abfall des Leitungswiderstandes mit steigender Temperatur (vgl. Tabelle 2 und Abb. 1) bei den Dehydrochlorierungsprodukten des Polyvinylidenchlorids läßt diese Materialien als schwache Halbleiter mit hoher Aktivierungsenergie und Leitfähigkeit sowie bedeutendem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur hervortreten.

F. H. Winslow und Mitarbeiter studierten die Widerstandsänderung anoxydierten Polydivinylbenzols und Po-

Polymerisation °C	h	Ausb.		Farbe	löslich	Analyse		Erweichungs- temp. (°C)	Para- magnet. Zentren/g	Spez. magnet. Suszeptibilität <sup>a</sup> ) $\chi$	Durchschnittliches Mol-gew.	Spez. Viscosität einer 2,5-proz. Lsg. in Benzol
		in Argon	in Luft			% C	% H					
150	6	20	45	gelb	Aceton Benzol	93,87	6,13	175–180	$2,4 \cdot 10^{17}$	$-0,34 \cdot 10^{-6}$	1100	0,08
300	6	30	60	braun	Aceton Benzol	94,12	5,88	185–190	$4,3 \cdot 10^{18}$	$-0,43 \cdot 10^{-6}$	—	0,13
400	6	26	27	braun	Aceton Benzol	94,84	5,16	185–190	$4,2 \cdot 10^{18}$	$-0,43 \cdot 10^{-6}$	1300	0,14
701	6	7	12	schwarz	Benzol	94,84	5,16	—400	$3,4 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	1500	—
		30	—	gelb	Aceton Benzol	93,00	7,00	160–170	$8,8 \cdot 10^{17}$	—	—	0,08

a) Gemessen in Gegenwart von  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ .

Tabelle 1. Produkte der thermischen und katalytischen Polymerisation von Phenylacetylen

Neben die synthetischen Methoden zur Gewinnung von Polyvinylene treten Verfahren, die auf der intramolekularen Abspaltung kleiner Molekeln aus gesättigten Makromolekeln beruhen. Am geeignetsten sind Polyvinylalkohol und Polyvinylester, die durch Erhitzen, Photolyse oder energiereiche Strahlen Wasser oder Alkohole ohne Bruch der Kohlenstoffkette abzuspalten vermögen<sup>4</sup>). So läßt sich Polyvinyl durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Polyvinylbromid gewinnen, nachdem das Polymer vorher in die gewünschte Form (Faser oder Film) überführt worden ist. Lösliches Polyvinyl ist aus Polyvinylbromid durch Behandlung mit alkoholischem KOH oder organischen Basen erhältlich. Die dunkel-farbigten Produkte aus solchen Reaktionen weisen negative Temperatur-Koeffizienten des elektrischen Widerstandes auf<sup>5</sup>).

Die Überführung von Polyvinylidenchlorid und seinen Copolymeren in Polyvinylene ist ebenfalls studiert worden<sup>6</sup>). Die Abspaltung von Chlorwasserstoff gelingt durch Erhitzen mit Morpholin oder alkoholischem Alkali unter Rückfluß in einer Stickstoff-Atmosphäre oder im Vakuum. Die Verfahren liefern dunkelgefärbtes, unlösliches Polymer einer magnetischen Suszeptibilität ( $\chi = 1,56 \cdot 10^{-6}$ ), die einem freien Elektron auf 18 Kohlenstoffatome entspricht.

Pyrolyse-Temp. [°C]	Empirische Zusammensetzung d. Rückstandes	Spez. Widerstand [Ohm·cm] bei 25 °C
500	$C_{88}H_{11}O$	$10^{18}$
600	$C_{84}H_{18}O$	$10^{13}$
700	$C_{48}H_{10}O$	$10^6$
1000	$\sim 0,6\% H$	$10^{-3}$

Tabelle 2. Spezif. Widerstand (für Gleichstrom) der Pyrolyse-Produkte anoxydierten Polydivinylbenzols

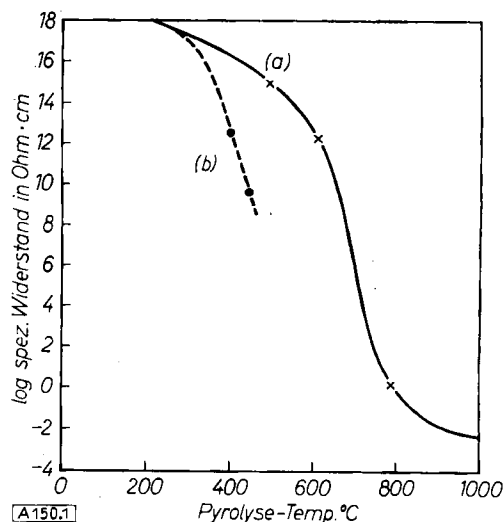


Abb. 1. Spez. Widerstand von Pyrolysaten bei 25 °C  
a) Anoxydiertes Polydivinylbenzol; b) Polyvinylidenchlorid

<sup>7</sup>) F. H. Winslow, W. O. Baker u. a., J. Amer. chem. Soc. 77, 7751 [1955].

<sup>2</sup>) A. A. Berlin u. Mitarbb., Makromol. Subst. (russ.) 2, 4 [1960].

<sup>3</sup>) G. Natta u. Mitarbb., Angew. Chem. 69, 21, 675 [1957].

<sup>4</sup>) N. Grassie, Chem. of High Polymer Degradation Processes, Butterworth 1956, London.

<sup>5</sup>) H. Mark, Proc. Symp. on the Role of Solid State Phenom. on Elec. Circuits 8, 125 [1959].

<sup>6</sup>) J. Bohrer, Trans. N.Y. Acad. Sci., Sect. 2, 20, 5, 367 [1958].

lyvinylidenchlorids als Funktion der Pyrolyse-Temperatur (Tabelle 2 und Abb. 1). Mit zunehmender Wasserstoff-Abspaltung wächst auch die Anzahl der Doppelbindungen und der freien Elektronen. Die Gleichstrom-Leitfähigkeit steigt beträchtlich, wenn die Pyrolyse bei über 600 °C ausgeführt wird und erreicht ein Halbleiter-Widerstands-Niveau von  $\rho < 10^7$  Ohm-cm bis zu 700 °C.

Messungen der Elektron - Spin - Resonanz - Absorption (Abb. 2 und Abb. 3) lassen einen stetigen Zuwachs ungepaarter Elektronen bis zu 600 °C erkennen. Ihre Anzahl fällt bei höherem Erhitzen rasch wieder ab.

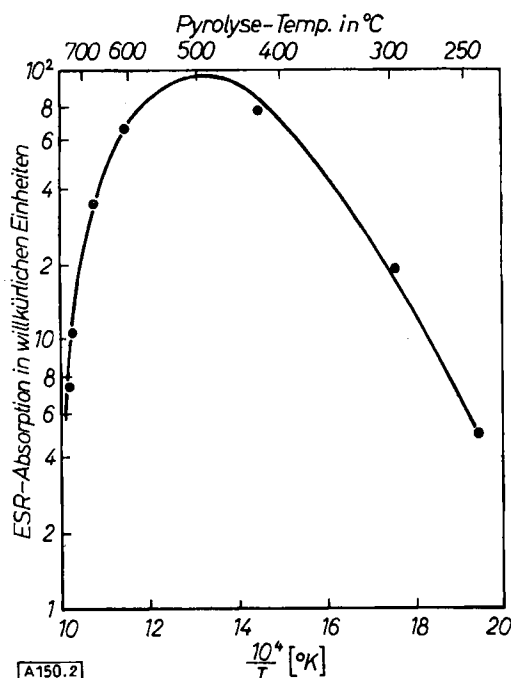


Abb. 2. ESR-Absorption in anoxydiertem Polydivinylbenzol als Funktion ansteigender Pyrolyse-Temperatur (J. Polymer. Sci. 16, 101 [1955], Abdruck mit freundl. Genehmigung des Herausgebers)

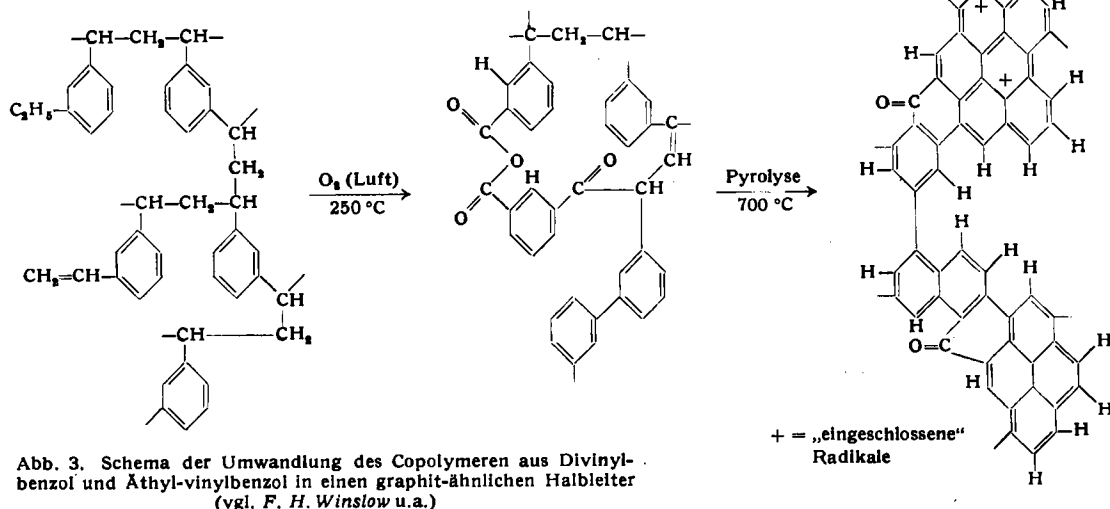
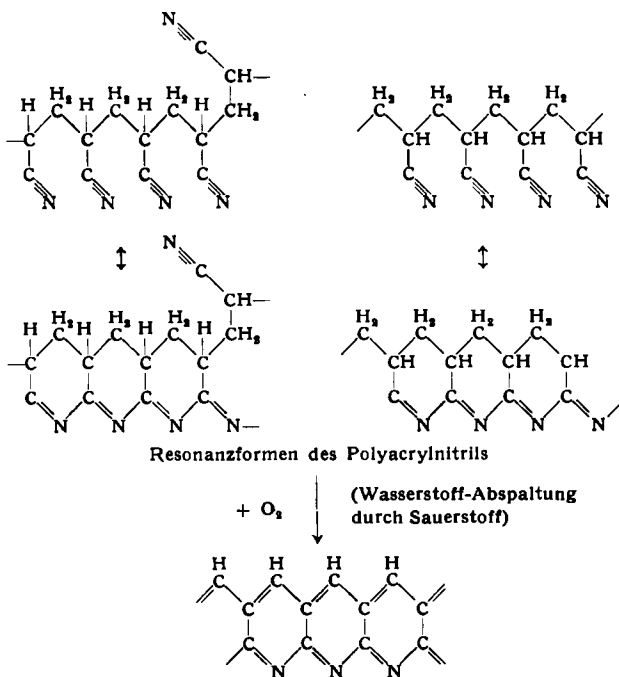


Abb. 3 zeigt einen von W. O. Barker vorgeschlagenen Mechanismus für die Vorgänge bei der Pyrolyse solcher Materialien. Seine Experimente weisen darauf hin, daß bei der Pyrolyse oberhalb 700 °C aliphatischer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff abgespalten werden und das zurückbleibende Material eine graphit-artige Struktur annimmt und nur noch Kohlenstoff enthält.

Polyacrylnitril erleidet beim Erhitzen vermutlich folgende Umwandlung<sup>8,9</sup>:



Die konjugierten Doppelbindungen und die abwechselnd eingebauten Stickstoff-Atome mit einem einsamen Elektronenpaar, das sowohl mit der Vinyl- als auch der Alkylbindung in Wechselwirkung treten kann, ließ Halbleitereigenschaften für diese Polymeren erwarten.

Durch Erhitzen von Polyacrylnitril gewonnenes Halbleiter-Material wurde von Tophiev<sup>10</sup> genauer untersucht. Das Ausgangsmaterial wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt: 1. Mit metall-organischen Katalysatoren (Butyllithium bei tiefen Temperaturen, Molgewicht 10000),

2. mit Lithium in flüssigem Ammoniak (mit Redox-Initiatoren, Molgewicht 100000) und 3. mit ionisierenden Katalysatoren und folgender Bestrahlung der Polymeren mit  $\gamma$ -Strahlung. Die thermische Behandlung des Polyacrylnitrils

<sup>8</sup>) R. C. Houtz, Text. Res. J. 20, 786 [1950].

<sup>9</sup>) N. Grassie u. T. C. McNeill, J. Polymer Sci. 27, 251 [1958].

<sup>10</sup>) A. V. Tophiev u. a., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 312 [1959].

geschah ebenfalls auf mehrerlei Weise: a) im Vakuum unter ständigem Abpumpen der entwickelten Gase, b) in einem anfänglich evakuierten Autoklaven, c) Erhitzen auf 400–500 °C in Luft und d) im Vakuum bzw. unter Ammoniak-Druck. Die Quellbarkeit des Polyacrylnitrils in anorganischen Salzlösungen wurde derart ausgenutzt, daß die thermischen Umwandlungsprodukte schließlich 2 bis 3% Eisen-, Kupfer- und Chrom-Salze enthielten.

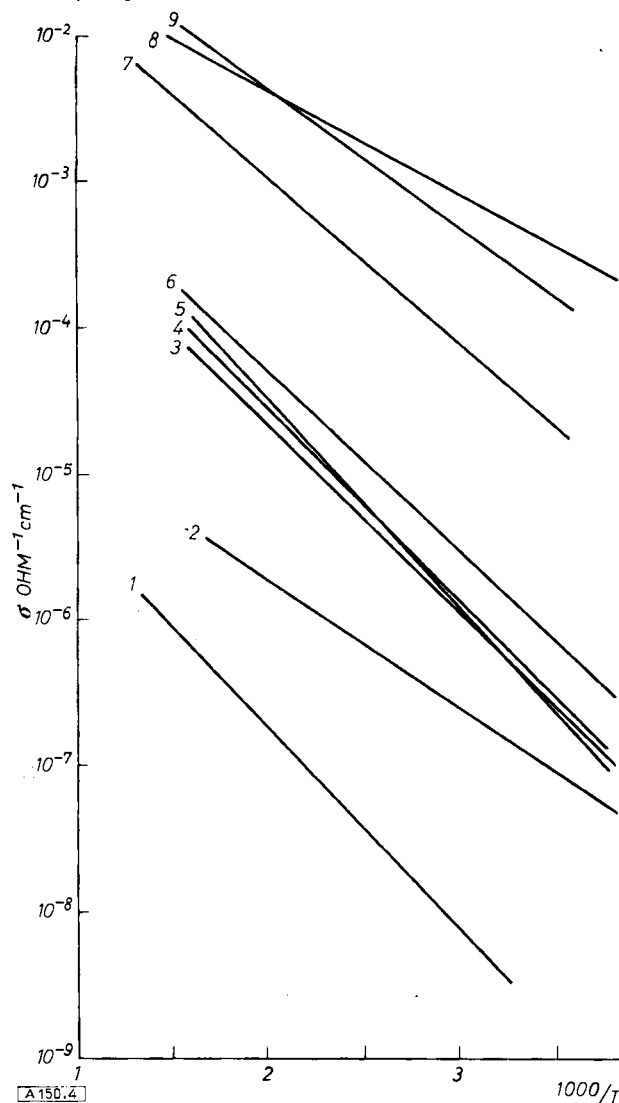


Abb. 4. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur,  $\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . (Die Zahlen an den Kurven entsprechen den Probennummern in Tabelle 3)

Die Proben wurden bei Zimmertemperatur auf Elektron-Spin-Resonanz-Absorption und die Temperatur-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Die Ergebnisse sowie Angaben über thermoelektrische Spannungen und die berechneten Aktivierungsenergien sind in Abb. 4 und Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Daten zeigen, daß alle Substanzen p-Leitfähigkeit (positive thermoelektrische Spannung) aufweisen. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0,32 und 0,65 eV, die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bei 20 °C schwanken zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-13}$  Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ . Aktivierungsenergie, Leitfähigkeit und Thermospannung fallen für die gewonnenen Produkte damit in die für Halbleiter üblichen Größenordnungen. Erhitzen von Polyacrylnitril unter Ammoniak-Druck führt zu einem beträchtlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Einführung metallischer Salze vermindert die Aktivierungsenergie erheblich.

#### Polymere mit metall-haltigen Ringen in der Konjugationskette

In den letzten Jahren wurden Polymere synthetisiert, die metallhaltige Ringe enthalten (Chelate)<sup>11)</sup>. Die höchste thermische Stabilität in dieser Gruppe zeigen die Phthalocyanine. Phthalocyanin-Polymere werden z. B. aus 3.3'.4.4'-Tetracyan-diphenyl oder 1.2.4.5-Tetracyanbenzol mit Kupfer-, Eisen- oder anderen Metallsalzen<sup>12)</sup>, durch Reaktion von Pyromellithsäure, Phthalsäure-anhydrid, Harnstoff- und Kupfersalzen bei 170–200 °C, sowie durch Zusammenschmelzen von 3.3'.4.4'-Tetracyandiphenyloxyd, Phthalonitril und Kupferchlorid bei 275 °C gewonnen<sup>12, 13)</sup>. Phthalocyanin-Polymere dieser Art widerstehen Temperaturen bis zu 350 °C und lösen sich teilweise in Dimethylformamid unter Bildung niederviscoser Lösungen. IR-Daten stehen in Übereinstimmung mit Struktur I (S. 645).

Die Untersuchung der elektrophysikalischen Eigenschaften von Phthalocyaninen aus 1.2.4.5-Tetracyanbenzol und Kupfer zeigt die typischen Halbleitereigenschaften dieser Stoffe mit einer Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von 0,26 eV,  $\rho_{293} = 40$  Ohm·cm und einer Konzentration der Ladungsträger von  $10^{16}$  bis  $10^{14}$  cm $^{-3}$  bei 20 °C.

Einen neuen Typ polymerer Chelate mit den Grundbestandteilen C, N, Metall synthetisierten A. A. Berlin und Mitarbeiter<sup>14, 15)</sup>. Die Polymeren werden durch Umsatz von

<sup>11)</sup> A. A. Berlin u. N. G. Matvejeva, Chem. Revue (russ.) 29, 13, 277 [1960].

<sup>12)</sup> C. S. Marvel u. J. H. Rossweiler, J. Amer. chem. Soc. 80, 1197 [1958].

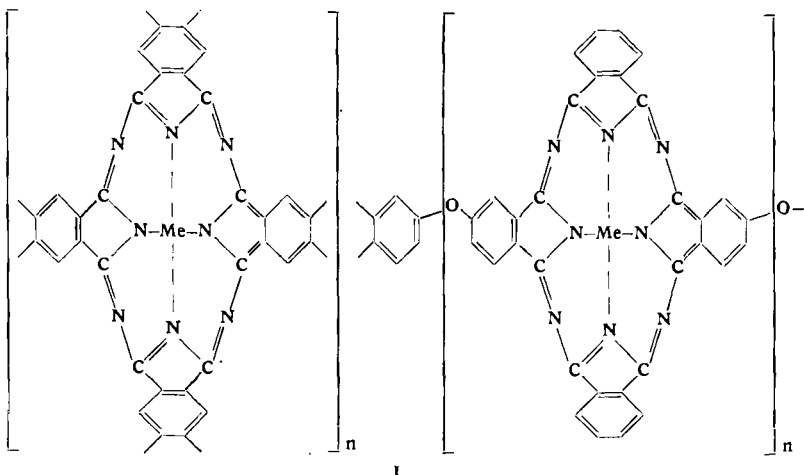
<sup>13)</sup> C. S. Marvel u. N. M. Martin, ebenda 80, 6600 [1958].

<sup>14)</sup> A. A. Berlin, N. G. Matvejeva u. A. I. Sherle, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 12, 13 [1959].

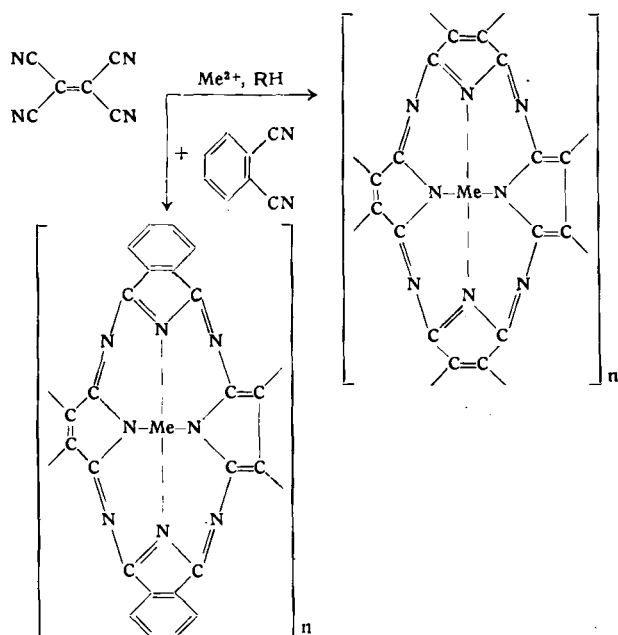
<sup>15)</sup> A. A. Berlin, N. G. Matvejeva u. A. I. Sherle, Autor Zertif. 126612 7/4 1959 (Übersetzung russ. Patent).

Nr.	Polymer u. Darst.	Behandlung		ungepaarte Elektronen/g Material	$\sigma$ (Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ ) bei 20 °C	Aktivierungsenergie eV	Thermospannung in mV/°C	Leitfähigkeitstyp
		Therm. °C	Chem.					
1	PAN, Redox-Polymerisation	400	—	$2,0 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,64	—	—
3	PAN, Redox-Polymerisation	400	in Gegenw. von NH <sub>3</sub>	$2,6 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,64	+ 75	p-Typ
5	PAN, Redox-Polymerisation	500	in Gegenw. von NH <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,64	+ 108	p-Typ
7	PAN, Redox-Polymerisation	500	CuCl <sub>2</sub>	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-8}$	0,51	+ 72	p-Typ
4	Polykondensat aus Phthalsäureanhydrid u. Hydrochinon	250	—	$5,9 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{-7}$	0,58	—	p-Typ
6	Polykondensat aus Phthalsäureanhydrid, Hydrochinon u. Glycerin	250	—	$7,8 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,85	—	—
2	Polyvinylchlorid	250	—	$2,2 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{-8}$	0,4	—	—
9	Gewebe aus PAN Nr. 1	500	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	0,43	+ 110	p-Typ
8	Gewebe aus PAN Nr. 2	500	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$	0,32	+ 81	p-Typ

Tabelle 3. Elektrische und paramagnetische Eigenschaften polymerer Halbleiter-Materialien. PAN = Polyacrylnitril, Probennummern entsprechen den Zahlen an den Kurven in Abb. 4



Tetracyanäthylen (allein oder im Gemisch mit Phthalonitril) mit Metallen oder Metallverbindungen bei 160 bis 300 °C erhalten.



Es deutet sich die Möglichkeit an, die Umsetzung direkt auf Metalloberflächen durch Behandlung mit Tetracyanäthylen-Dampf (oder Gemischen mit Di- oder Polynitrilen) vorzunehmen. Bei dieser Arbeitsweise ist das Metall durch einen Oberflächenfilm des polymeren Chelat-Komplexes bedeckt, der durch chemische Bindungen fest auf der Unterlage haftet. Über ein Verfahren zur Gewinnung von Kunststoffen durch Verpressen von Gemischen aus fein verteiltem Metall, Metallsalzen oder Metalloxyden mit Tetracyanäthylen oder seinen Mischungen mit aromatischen Di- oder Polynitrilen ist ebenfalls berichtet worden<sup>15)</sup>.

Polymere Chelatkomplexe des Tetracyanäthylens sind kristallin, chemisch inert, unbrennbar und beständig gegen längeres Erhitzen auf 500 °C. Kristallinität tritt nur bei Polykoordination an Metall/Reagenz-Grenzflächen auf. Wird Tetracyanäthylen mit Metall-Acetylacetonaten in Lösung umgesetzt, so entstehen keine kristallinen polymeren Substanzen. Die Regelmäßigkeit der Polymer-Struktur ist damit offenbar an die Kristallinität des Metalls und die Orientierung der Moleküle in der Absorptionsschicht gebunden.

Polymere Tetracyanäthylen-Komplexe zeichnen sich durch hohe Dielektrizitätskonstanten und magnetische Suszeptibilitäten ( $\chi = 60 \cdot 10^{-6}$ ) aus und haben Halbleiter-

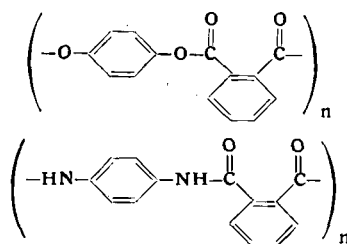
Eigenschaften. Die Aktivierungsenergie der Elektronenleitfähigkeit beträgt 0,21 bis 0,26 eV bei  $\sigma = 10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>16)</sup>.

### Polymere mit Heteroatomen

Mehrere Forscher<sup>7, 17, 18)</sup> haben Polymere mit konjugierten Doppelbindungen beschrieben, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten. In diesem Zusammenhang sind die Poly-Kondensationsprodukte von Phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon und p-Phenylendiamin von besonderem Interesse.

Die hypothetische Struktur beider Polymerer läßt das Auftreten von Halbleiter-Eigenschaften vermuten: Konjugierte

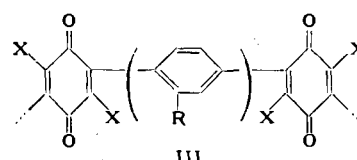
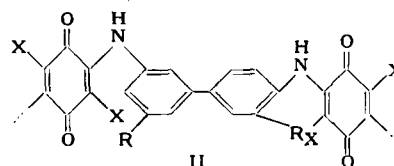
Doppelbindungen wechseln ab mit einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoff und Stickstoff. Die paramagnetischen und elektrischen Eigenschaften der bezeichneten Polymeren sind in Tabelle 3 und Abb. 4 (Kurven 5, 6) wiedergegeben.



Um die Polykondensate aus Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon dreidimensional zu vernetzen, wurde den Reaktionsgemischen Glycerin zugesetzt. Die erzeugten Verknüpfungsstellen haben jedoch keinen bemerkbaren Effekt auf die elektrischen Eigenschaften.

A. A. Berlin und Mitarbeiter synthetisierten unlängst polymere aromatische Verbindungen mit Chinon- und Amino-Gruppen in der Konjugationskette<sup>19)</sup>. Die Polymeren werden durch Umsetzung von Chloranil mit 4,4'-Diaminodiphenyl und seinen Derivaten erhalten, oder durch Reaktion von p-Benzochinon mit aromatischen Diaminen oder Bisdiazobenzidin.

Die Anwesenheit der aktiven Chlor-Atome und anderer funktioneller Gruppen in II und III eröffnet unbegrenzte Möglichkeiten der Modifizierung und der Synthese analoger Polymere. Poly-phenylenaminochinone (I) weisen relativ hohe magnetische Suszeptibilitäten auf ( $\chi = 1,28 \cdot 10^{-6}$ ) die mit zunehmender magnetischer Feldstärke abnehmen.



X = Halogen oder Wasserstoff  
R = H, Alkyl-, -COOH usw.

<sup>16)</sup> A. A. Berlin, A. V. Topchiev u. V. A. Kargin, Vortr. Makromolekulares Sympos., Moskau 1960.

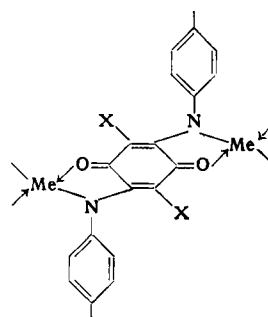
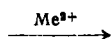
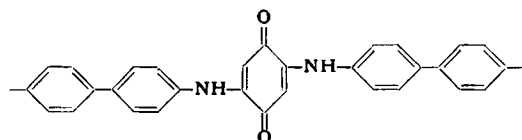
<sup>17)</sup> A. A. Berlin, L. A. Blyumenfeld u. a., Makromol. Subst. (russ.) 7, 1361 [1959].

<sup>18)</sup> F. H. Winslow, W. O. Baker u. a., J. Polymer Sci. 16, 101 [1955].

<sup>19)</sup> A. A. Berlin u. N. G. Matvejeva, Makromol. Subst. (russ.) 7, 11, 1643 [1959].

Aromatische Poly-phenylenaminochinone geben im Gegensatz zu aliphatischen Verbindungen scharfe Elektron-Spin-Resonanz-Banden hoher Intensität mit g-Faktoren freier Elektronen ( $g = 2,0036$ ). Neben scharfen Linien treten breite ESR-Banden mit Abständen von 500 bis 600  $\text{\AA}$  rstedt zwischen Maxima auf, die  $10^{21}$  bis  $10^{23}$  ungepaarten Elektronen pro Gramm paramagnetischen Stoffes entsprechen. Sehr ähnliche ESR-Spektren wurden an Nucleinsäuren und ihren Komplexen mit Proteinen bereits früher beobachtet.

Die als o-Substituenten in Poly-phenylaminochinonen vorliegenden Carbonyl- und NH-Gruppen machen die Darstellung einer neuen Klasse polymerer Chelate auf der Basis dieser Polymeren möglich.



Die magnetische Suszeptibilität des Kupfer-Komplexes von Poly-phenylenaminochinon ( $\chi = 3,7 \cdot 10^{-6}$ ) verringert sich mit zunehmender Temperatur und magnetischer Feldstärke. Die ESR-Untersuchung dieser Komplexe zeigt weite asymmetrische Banden hoher Intensität mit Absorption im neutralen Feld. Die Aktivierungsenergie der Elek-

tronenleitfähigkeit der Polyaminochinone vom Typ II ( $R = -COOH$ ) ist 0,5 bis 0,6 eV bei  $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Die spezifischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Poly-phenylenaminochinone (II) kommen offenbar durch die Leichtigkeit der Bildung von Semichinon-Radikalen zustande, die Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in das allgemeine Konjugationssystem und die Bildung intermolekularer Assoziate über Wasserstoff-Brücken oder Chelatbindungen. Solche Polymere besitzen katalytische Wirksamkeit in

Oxydations- und Reduktionsreaktionen und sind teilweise hochwirksame heterogene Katalysatoren für den Wasserstoffperoxyd-Zerfall.

Eingegangen am 7. April 1961 [A 150]

Übersetzt von Dr. B. Seidel, Pasadena, Calif.

## Neue Anwendungsgebiete der Dünnschicht-Chromatographie

Von Prof. Dr. E. STAHL

Institut für Pharmakognosie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Zur analytischen und mikropräparativen Schnelltrennung von Stoffgemischen dient in steigendem Maße die Chromatographie in dünnen, feinkörnigen Schichten. Auf aktiven Schichten läßt sich ähnlich wie bei adsorptionschromatographischen Säulentrennungen arbeiten und auf inaktiven Schichten sind verteilungschromatographische Schnelltrennungen möglich. Einfache Handhabung und Schnelligkeit machen die Dünnschicht-Chromatographie in vielen Laboratorien zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel.

### Einleitung

1958 wurde nach Überwindung verfahrenstechnischer Schwierigkeiten die Chromatographie in dünnen Sorptionschichten beschrieben und auf die Bedeutung dieser Methode hingewiesen<sup>1)</sup>. Mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung werden zunächst annähernd 250  $\mu$  dicke, gleichförmige Trennschichten auf Glasscheiben aufgebracht, die dann das eigentliche Chromatographie-Medium darstellen. Nach der Trennung liegen die Komponenten des ursprünglichen Gemisches in der Regel nach ihrer Polarität geordnet im Chromatogramm vor; die Flächengrößen lassen quantitative Schätzungen zu. Inzwischen hat sich diese Dünnschicht-Chromatographie einen festen Platz unter den chromatographischen Trennmethoden erobert. Die experimentellen Möglichkeiten des recht einfachen Verfahrens sind weit größer als ursprünglich angenommen wurde<sup>2)</sup>. Die Methode vermag nicht nur eine Lücke im Bereich der chromatographischen Mikroverfahren zu schließen, sondern sie fand auch auf den klassischen Gebieten der Papierchromatographie Eingang. Mit der Dünnschicht-Chromatographie kann man gegenüber der Papierchromatographie außer

einer erheblichen Zeitersparnis (Trennzeiten 15 bis 60 min) oft eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 10 bis 100 erreichen.

Bisher brachte jedes Verfahren, das in diesem Maße in den Mikrobereich weiter vordrang, neue Erkenntnisse: Der Übergang von der Verteilungssäule zur Cellulosefaser-Schicht erschloß die Trennmöglichkeit und Sichtbarmachung im Mikrogrammbereich (10–500  $\mu\text{g}$ ). Die Verwendung sehr feinkörniger, dünner Sorptionsschichten eröffnet diese Möglichkeiten für den Nanogrammbereich (1 ng =  $10^{-3} \mu\text{g}$ ).

Bei Umsetzungen in den üblichen organischen Lösungsmitteln kann man die zu untersuchende Probe (1 bis 10 mm<sup>3</sup>) meist direkt auftragen. Bei der Auswahl des Elutionsmittels richtet man sich zunächst nach der elutotropen Reihe, d. h. man beginnt mit nicht polaren Lösungsmitteln und geht dann zu stärker polaren über. Die früher beschriebene Mikrozirkulartechnik führt schnell in den geeigneten Elutionsmittelbereich<sup>1)</sup>. Bei solchen Versuchen bedient man sich der von Brockmann zusammengestellten Faustregeln, die besagen:

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden nicht oder nur gering adsorbiert.

<sup>1)</sup> E. Stahl, Chemiker-Ztg. 82, 323 [1958].

<sup>2)</sup> Vgl. Übersichtsbericht von E. Demole, J. Chromatogr. 7, 24 [1958].