

dieser Herstellungsgrenzen lagen ihre spezifischen elektrischen Widerstände zwischen  $10^{10}$  und  $10^{-2}$  Ohm·cm. Sie fallen damit in einem Bereich von etwa 1 bis  $10^{-2}$  Ohm·cm mit den Werten von Kohleaufdampfschichten zusammen, die aus einem Kohlelichtbogen im Vakuum bei Trägertemperaturen zwischen etwa 300 und 750 °K aufgedampft wurden. Glimmentladungs-Polymerisate (neben Benzol auch aus Hexan und Cyclohexan), die bei kleinen Spannungen (unter 2 bis 3 kV) hergestellt, im IR-Spektrum noch typische Banden der Bruchstücke des zu ihrem Aufbau benutzten organischen Moleküls zeigen, sind bei höheren Spannungen hergestellt untereinander praktisch gleich und vergleichbar mit den direkt aus Kohlenstoff hergestellten Proben, d. h. sie haben keinerlei charakteristische Banden mehr im Spektralbereich von 2,5 bis 15 μ. Solche Schichten, die praktisch nur noch aus Kohlenstoff aufgebaut sein können, unterscheiden sich im Elektronenbeugungs-Diagramm noch stark von graphitierten Proben. Bei beiden Schichttypen treten nur sehr breite (001)- und (hk0)-Ringe (bei ortho-hexagonaler Indizierung) auf. Die Gitterkonstanten liegen bei  $a = 2,4$  Å und zwischen  $c = 8,6$  und 7,2 Å mit wachsender Temperatur bei der Herstellung. Da keine Pyramidenreflexe beobachtet wurden, dürften die Gitterbausteine dieser Schichten noch keine Elementarzellen des Graphits sein, sondern nur die Kohlenstoff-Sechser-Ringe der Basisebene dieser Elementarzelle.

### Absorptionsmessungen an Diphenyl-Verbindungen im Mikrowellenbereich

F. Hufnagel und P. Knobloch, Mainz

Aus dielektrischen Absorptionsmessungen an verdünnten Benzol-Lösungen polarer Moleküle im Mikrowellenbereich lassen sich Form und Lage der Absorptionskurve und damit die Grundzüge des Relaxationsspektrums bestimmen. Angezeigt durch verschiedenartige Modellvorschläge zur extrem kurzen Relaxationszeit des Diphenyläthers [2,3] wurde eine weitere Reihe von Diphenyläther-Derivaten untersucht. Danach orientieren sich Diphenyl-Phenyläther, Dinaphthaläther, Hydrochinon-diphenyläther und Resorcin-diphenyläther mit einem ähnlich schnellen Mechanismus wie Diphenyläther selbst, während Diphenylmethan, im Gegensatz zu Ergebnissen von Smyth in der reinen Flüssigkeit [3], sich hier als starr erweist. Auch bei Phenylbenzyläther, Dibenzyläther und Diphenylcarbonat ergibt sich eine kurzwellige Dispersionsstufe geringer Höhe; die daraus zu entnehmende innermolekulare Dipolbeweglichkeit wird auf die Flexibilität der Moleküle zurückgeführt. Diphenylenoxyd ist starr, Phenoxathiin aber hat die extrem kurze Relaxationszeit von 7 psec., die nur durch einen Klappprozeß gedeutet werden kann. Die Diskussion der Ergebnisse an o- und m-Nitrodiphenyläther als auch bei o- und p-Pyridin-phenyläther führt mit zu dem Schluß, daß sie bei einigen mehr für einen Klappprozeß, bei anderen dagegen für Umorientierung mesomerer Momentkomponenten sprechen, so daß auch bei Diphenyläther selbst keiner der beiden Mechanismen von vornherein auszuschließen ist. (VB 547)

### Mischoxydsysteme mit Vanadin in niedrigen Oxydationsstufen

Bertold Reuter, Berlin-Charlottenburg

GDCh-Ortsverband Unterfranken, Würzburg, am 15. Dezember 1961

Vom  $V_2O_3$  und  $VO_2$  leiten sich mit Metall(II)-oxyden  $MeO$  von geeignetem Ionenradius im Spinellgitter kristallisierende Doppeloxide  $Me(V^{3+}_3O_4)$  bzw.  $Me(V^{4+} Me)O_4$  ab. Dabei sind

[2] E. Fischer, Z. Naturforsch. 9a, 706 (1949).

[3] D. M. Roberti, O. F. Kalman u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 82, 3523 (1960).

die in Klammern gesetzten Ionen oktaedrisch, die übrigen Metallionen tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Die  $V^{3+}$ - und  $V^{4+}$ -Spinelle mit gleichem  $Me^{2+}$  bilden lückenlose Mischkristallreihen der Zusammensetzung  $Me(V^{3+}_{2-x} Me_x V^{4+})O_4$ , die sich durch relativ hohe elektrische Leitfähigkeiten auf Grund von Valenzwechsel zwischen  $V^{3+}$  und  $V^{4+}$  auszeichnen. Untersucht wurden die Systeme mit  $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$  und  $Cd$ . Bei den Zn-Spinellen neigt der  $V^{4+}$ -Spinell stark zur Disproportionierung, während  $Cd$  nur einen  $V^{3+}$ -Spinell bildet.  $Ni$  läßt sich nur auf Oktaederplätzen einbauen. Besonders interessant ist der Spinell  $Li(V^{3+} V^{4+})O_4$ , da hier im Gegensatz zu den anderen Systemen die Oktaederplätze ausschließlich mit  $V$ -Ionen besetzt sind. Mit  $MgV_2O_4$  bildet  $LiV_2O_4$  eine lückenlose Mischkristallreihe der allgemeinen Formel  $Li_xMg_{1-x}(V^{3+}_2 V^{4+}_x)O_4$ , in der das Verhältnis  $V^{3+} : V^{4+}$  mit steigendem  $x$  von 1:0 auf 1:1 zunimmt. Dementsprechend ändern sich Leitfähigkeit und Thermokraft dieses Systems.  $LiV_2O_4$  leitet fast so gut wie  $Fe_3O_4$ .

Untersuchungen des Systems  $VO-LiVO_2$  zeigen, daß  $VO$  Mischkristalle der allgemeinen Formel  $Li_xV_{1-x}O$  bis etwa  $x = 0,27$  bildet. Dann folgt ein Zweiphasengebiet. Von  $x = 0,45$  an ist die  $LiVO_2$ -Phase stabil. Im Bereich der  $VO$ -Phase ändert sich die Leitfähigkeit durch Dotierung mit  $Li^+$  praktisch nicht, offenbar bedingt durch die metallartige Leitung des  $VO$ . Daher verhält sich dieses System ganz anders als die entsprechenden Systeme von  $NiO$  und anderen Übergangsmetallocxyden. [VB 555]

### Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe

A. Sieglitz, München

GDCh-Ortsverband Marl, am 24. November 1961

1-Oxotetralin-3-carbonsäure und eine Reihe ihrer Derivate wurden in alkalischer Lösung mit Luft zu 1-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäuren aromatisiert [1]. Die aus Acenaphthen und Maleinsäureanhydrid [2] über zwei diastereomere Acenaphthyl-1-bernsteinsäuren durch Ringschluß erhältlichen diastereomeren 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4,5-methylenphenanthren-3-carbonsäuren (I) liefern so 1-Hydroxy-4,5-methylenphenanthren-3-carbonsäure (II). Aus I und II wurde eine Anzahl noch unbekannter Derivate des 4,5-Methylen-phenanthrens in 1- und 3-Stellung dargestellt, darunter Amino-, Hydroxy- und Carbonsäure-Abkömmlinge. Analog entsteht aus 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen (III) 3-Hydroxyfluoranthen (IV). Das Verfahren wurde auf die Darstellung zahlreicher bisher unbekannter Derivate von IV übertragen [3].

Bei Belichtung alkalischer Lösungen von IV entsteht 1-Carboxyfluoren-9-essigsäure. Aus 3-Hydroxyfluoranthen-1-carbonsäure entsteht so 1-Carboxyfluoren-9-malonsäure.

III ergibt über sein 2-Oxalester-Derivat den 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen-2-carbonsäureester. Durch Ringöffnung wird daraus 1-Carboxyfluoren-9-propionsäure erhalten, die zu 3-Oxo-10b,1,2,3-tetrahydrofluoranthen-10-carbonsäure ringgeschlossen wird. Aus ihr entsteht mit Luft in alkalischer Lösung 3-Hydroxyfluoranthen-10-carbonsäure, durch Oxydation mit Bichromat Fluoren-1,8-dicarbonsäure.

An Hand der IR-Spektren wurden die Farbunterschiede dieser und anderer, bei Oxydation von Fluoranthen-Derivaten erstmals erhaltener Fluorenoncarbonsäuren diskutiert. In der orangefarbenen 7-Chlorfluoren-1-carbonsäure (aus 9-Chlor-3-hydroxyfluoranthen) bleibt die Chelatbindung der Fluoren-1-carbonsäure (V) erhalten; in der gelben 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure (aus 3-Chlorfluoranthen) ist die Chelatbindung durch das zur Carboxyl-Gruppe o-ständige Cl aufgehoben. V bildet rote 1:1-Komplexverbindungen mit IV und einer Reihe seiner Derivate. [VB 552]

[1] DBP. 1083276 (1960).

[2] DRP. 607380 (1933).

[3] Über 4-Hydroxyfluoranthen, Dissertation H. Tröster, T. H. München, 1961.