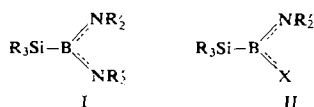


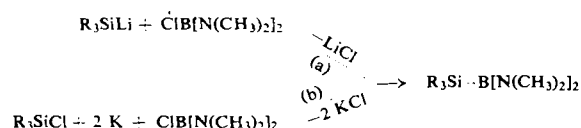
Verbindungen mit Silicium-Bor-Bindung [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. G. Höllerer
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

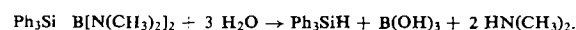
π -Bindungen zwischen Stickstoff- und Boratomen ermöglichen die Synthese stabiler Silicium-Bor-Bindungen [2]:



Triorganylsilyl-dialkylaminoborane vom Typ I sind auf einem der folgenden Wege zugänglich:



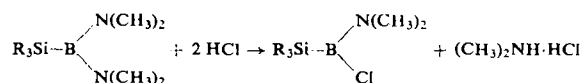
Nach Weg (a) läßt sich auch $Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]C_4H_9$, nicht jedoch $Ph_3Si-B(C_4H_9)_2$ darstellen; dies unterstreicht die Bedeutung der π -Bindung für die Stabilität der Si-B-Bindung. Die Hydrolyse von $Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$ verläuft quantitativ nach



Methanolische Kalilauge reagiert mit allen Silylboranen unter Wasserstoffentwicklung, d. h. unter Hydrolyse der primär

entstehenden Si-H-Bindung. Silbersalze werden durch Silylborane zu Silber reduziert.

HCl in Äther greift in I nur die B-N-, nicht jedoch die Si-B-Bindung an. Die Umsetzung im Molverhältnis 2:1 führt zu Triorganylsilyl-dimethylamino-chloroborane vom Typ II ($X = Cl$):



Die physikalischen Konstanten der analytisch und IR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen sind:

	Fp [°C]	Kp [°C]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$	50	150–160/HV [3]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]Cl$	135	150–160/HV [3]
$Ph_3Si-B[N(CH_3)_2]C_4H_9$	—	155–165/HV [3]
$(CH_3)_3Si-B[N(CH_3)_2]_2$	—	65/9 mm Hg
$(CH_3)_3Si-B[N(CH_3)_2]Cl$	—	42/9 mm Hg

Die Trimethylsilyl-Verbindungen sind an der Luft selbstentzündlich.

Eingegangen am 15. August 1962 [Z 331]

[1] XIX. Mitteilung über „Beiträge zur Chemie des Bors“.

[2] Im B-Tris-(triphenylsilyl)-N-trimethylborazol liegt ein ähnliches System vor; D. Seyferth u. H. P. Kögler, J. inorg. nucl. Chem. 15, 99 (1960).

[3] Temperatur des Ölbad. HV = Hochvakuum.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie

31. Mai bis 3. Juni 1962 in Münster/Westf.

Die Angewandte Chemie wird über das Hauptthema der Tagung: „Reaktionen von Gasen mit festen Stoffen“, einen Aufsatz veröffentlichen, der die wesentlichen Ergebnisse der Tagung einschließt. Hier sei daher nur ein Auszug aus Diskussionsvorträgen gebracht.

Elektrochemie

Unter den 14 Vorträgen elektrochemischen Inhalts behandelten etwa die Hälfte Elektrodenprozesse, insbesondere hiermit zusammenhängende kinetische Fragen. Von Harrison und Gerischer, Stuttgart, wurde über den Einfluß der Kristallorientierung auf die anodische Auflösung von Germanium berichtet. Es wurden die Ergebnisse von Messungen an (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen von Germanium-Einkristallen des n- und des p-leitenden Typs mitgeteilt. Die Flächen wurden durch orientiertes Schneiden dieser Kristalle erhalten. Wie theoretisch zu erwarten ist, erwiesen sich die Stromdichten bei gleicher Überspannung an der (100)-Fläche am größten und an der (111)-Fläche am kleinsten. Diese Beobachtung wird damit gedeutet, daß auf Grund der Atomanordnung in der (100)-Fläche keine Keimbildung, in der (110)-Fläche nur eine eindimensionale Keimbildung und an der (111)-Fläche eine zweidimensionale Keimbildung erforderlich ist. Die Unterschiede waren jedoch nicht so groß, wie zunächst erwartet wurde, was auf die im Realkristall vorhandenen Gitterstörungen zurückgeführt wurde. An n-Germanium, an dem der Einfluß der Oberflächenorientierung größer als am p-Germanium ist, wird auf Grund dieser Tatsache als orientierungsabhängiger geschwindigkeitsbestimmender Vorgang der Transport von Defektelektronen zur Oberfläche angenommen.

Ebenfalls an Germanium und auch an Silicium wurden von Gobrecht und Meinhardt, Berlin, Impedanzmessungen der Phasengrenzreaktion in Schwefelsäure beschrieben, die mit den Halbleitereigenschaften dieser Materialien in Verbindung gebracht werden. Anodisch tritt eine Defektelektronenanreicherung bzw. eine Elektronenverarmung auf. Kathodisch ist es umgekehrt. Hierdurch überlagert sich der üblichen Helmholtz-Doppelschichtkapazität eine Raumladungskapazität. Unter besonderen Umständen kann statt einer kapazitiven auch eine induktive Komponente neben der ohmschen Komponente beobachtet werden. Untersucht wurden Metalle verschiedener Leitfähigkeiten, also verschiedener Defektelektronen- oder Elektronenkonzentrationen.

Eine weitere Untersuchung, über die Strohmeier und Gernert, Würzburg, berichten, befaßt sich mit der elektrolytischen Abscheidung von Beryllium aus niedrig schmelzenden metallorganischen Komplexsalzen vom Typ $MX \cdot nBeR_2$ mit $R = C_2H_5$. Für MX werden bevorzugt Alkalifluoride verwendet.

Vetter und Klein, Berlin, haben die Kinetik der Volmer-Reaktion $H_{ad} + H^+ + e^-$ der Wasserstoffelektrode untersucht, besonders wurde die Stromdichte-Potentialabhängigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration im sauren Gebiet und vom Bedeckungsgrad Θ der Platinelektrode mit atomarem Wasserstoff ermittelt. In der experimentell festgestellten Beziehung

$$i = k_1 \cdot f(\Theta) \cdot \exp(\alpha F E / RT) - k_2 \cdot g(\Theta) \cdot [H^+] \cdot \exp[-(1-\alpha) F E / RT]$$

erwiesen sich die Funktionen $f(\Theta)$ bzw. $g(\Theta)$ angenähert proportional $\exp(a \cdot \Theta)$ bzw. $\exp[b(1-\Theta)]$, entsprechend der Elowitsch-Gleichung als kinetischer Grundlage der Adsorp-

tionsisotherme nach *Temkin*. Da die Austauschstromdichten im Bereich von A/cm^2 bis $10 A/cm^2$ lagen, mußte die Überspannung so kurzzeitig (μsek) nach Einschalten der Strompulse ermittelt werden, daß sich der zuvor potentiostatisch festgelegte Bedeckungsgrad noch nicht wesentlich geändert hatte. In der gleichen kurzen Zeit mußte von einer potentiostatischen Schaltung auf eine galvanostatische Anordnung umgeschaltet werden. Der bedeutende ohmsche Spannungsabfall wurde als Potentialsprung bei diesen Einschaltmessungen oszillographisch bestimmt.

Schabeffekte wurden von *Dietz* und *Göhr* sowie von *G. Wolf* Erlangen, an Platin- bzw. Gallium-Elektroden untersucht. Wie sich in der Diskussion herausstellte, ist diese Methode für quantitative Messungen nicht geeignet, da die Größe des Spanes und damit die Oberfläche unbekannt ist und durch die Verformung sehr gestörte Oberflächenzustände geschaffen werden, deren Eigenschaften schwer zu übersehen sind. In einer weiteren Untersuchung berichtet *Göhr* über die anodische Bildung von Oxydschichten auf Kobalt in sauren und alkalischen Lösungen an ungeschabten Elektroden.

Neben der Behandlung von Elektrodenprozessen wurden auch Probleme der Messung von Leitfähigkeiten erörtert. *Bertram* und *Cruse*, Clausthal-Zellerfeld, diskutierten die Anpassung von Meßstrecken zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen ohne galvanischen Kontakt mit Hochfrequenz (angewandt in der Hochfrequentitration). Das Ersatzschaltbild einer solchen Meßstrecke enthält den Elektrolytwiderstand R , dem die Elektrolytkapazität K , die durch die Form der elektrolytischen Meßstrecke gegeben ist, parallel geschaltet ist. Dieser Anordnung ist die Kapazität C in Serie geschaltet, die durch die Isolation (Glaswände, Kunststoff-Folien) des Elektrolyten gegen die metallischen Elektroden bestimmt wird. Nur in einem verhältnismäßig schmalen Bereich der spezifischen Leitfähigkeit kann der Elektrolytwiderstand mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Diese optimale Leitfähigkeit hängt vom Verhältnis C/K und den Meßstreckendimensionen ab. Durch entsprechende Formgebung der Meßstrecke und Verwendung von dünnsten isolierenden Folien kann der Meßbereich angepaßt und wesentlich erweitert werden.

Sehr genaue Widerstandsmessungen an hochkonzentrierten gut leitenden Elektrolytlösungen wurden von *Barthel* und *Walisch*, Saarbrücken, beschrieben. Hierbei wird eine Meßanordnung verwendet, bei der der Brückenabgleich auf die Phasenumkehr des Meßsignals erfolgt. Die Ansprechempfindlichkeit wird unter günstigen Bedingungen mit $0,0002\%$ angegeben.

Dickel, München, sprach über die Berechnung von Diffusionsvorgängen, insbesondere von Flüssigkeitsdiffusionspotentialen. Der Vortragende vertrat die ungewöhnliche Meinung, daß das *Ficksche* Gesetz bzw. die *Nernstschen* Ionenbewegungsgleichungen nicht zur theoretischen Beherrschung der Diffusionsvorgänge in Elektrolytlösungen ausreichen. Die richtige numerische Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und des Einflusses der Elektrolytkonzentrationen auf die Diffusionskonstanten macht gelegentlich Schwierigkeiten. Für deren Behebung konnten keine Ansätze gegeben werden.

Spektroskopie und molekulare Struktur

Bei den Referaten aus den Gebieten der Protonenresonanz und der Infrarotspektroskopie standen Probleme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, besonders der H-Brückenbindung, im Mittelpunkt.

H. Zimmermann und *N. Joop* (München) untersuchten die intermolekulare Assoziation des Imidazols bzw. des Pyrrols in unpolaren Lösungsmitteln an Hand der Protonenresonanzspektren. Mit zunehmender Konzentration des Imidazols wird das NH-Protonensignal schärfer. Besonders auffällig tritt die Signalverschärfung bei Zugabe von Pyrrol-Natrium zu einer Pyrrol-Lösung in Benzol zutage. Das Pro-

ton in der Wasserstoffbrücken-Bindung bewegt sich nach *Zimmermann* und *Joop* in einem Potential mit zwei Minima, die auf annähernd gleicher Höhe liegen. Der Protonenübergang zwischen den beiden Potentialminima erfolgt durch Tunneleffekt. Während im allgemeinen Protonen, die an Stickstoffatome gebunden sind, wegen des Quadrupolmoments des Stickstoffs sehr breite Signale zeigen, weist das Proton der $N-H\cdots N$ -Wasserstoffbrücken-Bindung ein scharfes Signal auf, da das Proton zwischen beiden Potentialminima einen raschen Platzwechsel ausführt. Diese Austauschverschärfung tritt nicht ein, wenn sich die beiden Potentialminima auf wesentlich verschiedener Höhe befinden und das Proton also nicht zwischen den beiden Potentialmulden oszillieren kann, wie das sonst bei Wasserstoffbrücken in der Regel der Fall ist.

Eine experimentelle Technik, die es gestattet, die Infrarotspektren primärer aliphatischer Amine im 3μ -Gebiet bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufzunehmen, hat *H. Wolff*, Heidelberg, entwickelt. Bei entsprechender Verdünnung tritt bei 3310 cm^{-1} die asymmetrische Valenzschwingungsbande der NH_2 -Gruppe des Methylamins mit geringer Intensität auf, während die breiteren und intensiveren Assoziatbanden bei etwas längeren Wellen liegen, und zwar bei 3290 cm^{-1} die asymmetrische Valenzfrequenz der cyclischen Dimeren und bei 3200 cm^{-1} die symmetrische Valenzfrequenz bei linearer Assoziation. Die Assoziationsenthalpie zwischen gleichartigen Molekülen aliphatischer Amine in Tetrachlorkohlenstoff beträgt etwa -2 kcal/Mol .

Etwas stärkere Wasserstoffbrücken fanden *E. Lippert* und *H. Prigge*, Stuttgart, bei der Assoziation cyclischer Äther und Thioäther mit Phenol. Die Frequenzdifferenzen zwischen der freien OH-Valenzschwingungsbande des Phenols und den Assoziationsbanden machen 200 bis 300 cm^{-1} aus. Die Assoziationsenthalpien mit Phenol in Tetrachlorkohlenstoff betragen bei den cyclischen Äthern $-2,8$ (Epichlorhydrin) bis $-5,0\text{ kcal/Mol}$ (Trimethylenoxyd) und bei den cyclischen Thioäthern $-2,4$ (Äthylensulfid) bis $-3,4\text{ kcal/Mol}$ (Tetrahydrothiophen). Die Elektron-Donatorfähigkeit bei Assoziation mit Phenol nimmt ab in der Reihenfolge: Cyclische Imine \gg cyclische Äther $>$ cyclische Thioäther. In allen drei Verbindungsklassen sind die Dreiringe die relativ schwächsten Donatoren. Bei den cyclischen Äthern und Iminen bilden die Vierringe die relativ stärksten Wasserstoffbrücken mit Phenol. Bei den cyclischen Thioäthern weist der Fünfring die beste Donatoreigenschaft auf. *Lippert* und *Prigge* schließen daraus, daß mit zunehmender Ringspannung der s-Charakter eines freien Elektronenpaares der L-Schale zunimmt und die Donatorfähigkeit bei H-Brücken-Assoziation dabei ein Maximum durchläuft, das bei den cyclischen Äthern und Iminen beim Vierring liegt.

Die Assoziation des flüssigen Wassers untersuchte *W. Luck*, Ludwigshafen, an Hand von Messungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Wasserbanden von Elektrolytlösungen im nahen Ultrarot und stellte eine Salzreihe auf. Ionen mit Aussalz- oder Einsalzeffekten sind als strukturerhöhend oder strukturerniedrigend im Ultrarotspektrum zu unterscheiden. Während Wasser bei 0°C 9% freie nicht-assoziierte OH-Gruppen besitzt, sind bei 100°C erst 20% der OH-Gruppen nicht assoziiert. 1 molare Salzlösungen können nach dieser Abschätzung bis zu $2,5\%$ OH-Gruppen entasoziiieren bzw. assoziieren. Die Diskrepanz zwischen den relativ kleinen Einflüssen auf das IR-Spektrum und den starken löslichkeitsändernden Ionenwirkungen deutet darauf hin, daß nicht nur die Zahl der freien OH-Gruppen, sondern auch Art der H_2O -Aggregate und Hydrate, die Frequenz des Protonenaustausches sowie die Deformation der H_2O -Molekeln mitdiskutiert werden müssen. Feinheiten in den IR-Spektren geben entsprechende Hinweise.

Die Referate aus dem Bereich der Elektronenspektroskopie befaßten sich mit Problemen der sensibilisierten Fluoreszenz und der Polarisation der Phosphoreszenz.

K. H. Drexhage, *M. M. Zwick* und *H. Kuhn*, Marburg-L., fanden eine Methode, um den strahlungslosen Übergang von Elektronenanregungsenergie durch dünne Schichten

vorgegebener Dicke zu untersuchen. Auf einer Glasplatte werden einige monomolekulare Schichten von Bariumstearat übereinandergelagert und darauf eine monomolekulare Schicht eines Stoffes S (Sensibilisator) erzeugt, der bei 366 m μ absorbiert und bei 450 m μ fluoresziert. Darüber bringt man eine Bariumstearat-Schicht der Dicke d durch Aufeinanderlagern mehrerer monomolekularer Schichten. Auf dieser Schicht wird eine monomolekulare Schicht eines Farbstoffes A (Acceptor) erzeugt, der bei 450 m μ absorbiert und bei 500 m μ fluoresziert. Wird mit Licht der Wellenlänge 366 m μ (Absorptionsbereich von S) angeregt, so beobachtet man, falls $d \geq 250 \text{ \AA}$ ist, deutlich die blaue Fluoreszenz von S. Ist $d \leq 100 \text{ \AA}$, so beobachtet man dagegen die gelbe Fluoreszenz von A. Es findet nämlich im Fall $d \leq 100 \text{ \AA}$ ein strahlungsloser Energieübergang von S nach A und eine sensibilisierte Fluoreszenz von A statt. Zwei gleich hohe Fluoreszenzmaxima bei 450 m μ und 500 m μ , die den Stoffen S und A zuzuschreiben sind, beobachtet man im Fall $d = d_0 = 175 \text{ \AA}$. Dieser kritische Wert d_0 stimmt mit dem nach der Theorie von Förster berechneten Wert $d_0 \approx 200 \text{ \AA}$ gut überein.

Fr. Dörr und H. Gropper, München, maßen den Polarisationsgrad der Triplet-Singulett-Phosphoreszenz eingefrorener Lösungen von Phenanthren, Triphenylen, Coronen, Chinolin, 5,6-Benzochinolin, 7,8-Benzochinolin und o-, m- und p-Phenanthrolin. Während sich bei Einstrahlung mit polarisiertem Licht in verschiedene Absorptionsbanden der Polarisationsgrad der Fluoreszenz stark ändert, behält die Phosphoreszenz ihren Polarisationsgrad bei. Phenanthren zeigt durchweg einen negativen Polarisationsgrad der Phosphoreszenz. Dörr und Gropper schließen daraus, daß die Phosphoreszenz senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist. Folgende Mechanismen für das Zustandekommen der Phosphoreszenz werden diskutiert:

1. Spin-Bahn Kopplung;
2. Kernschwingungen aus der Molekelebene;
3. paramagnetische Lösungskomponenten (O_2 -Einfluß).

Am wahrscheinlichsten ist der erste Mechanismus, wobei anzunehmen ist, daß der $\pi^*\pi$ -Triplet-Zustand mit einem $\pi^*\sigma$ -Singulett-Zustand gemischt ist.

Festkörper

Messungen der Anionendiffusion im Mischkristallssystem AgJ-CuJ mit radioaktivem ^{131}I gaben J. Nölting, Göttingen, Anhaltspunkte für das Auftreten einer Mischungslücke zwischen den beiden kubischen Hochtemperaturphasen der reinen Salze. In dem Diagramm der Diffusionskoeffizienten gegen den Molenbruch mit der Diffusionstemperatur als Parameter ergeben sich drei charakteristische Bereiche: In der Nähe der reinen Komponenten erhält man eine geringfügige und stetige Erhöhung der Diffusionskoeffizienten, während in einem dazwischenliegenden Gebiet stärkere und zum Teil sprunghafte Veränderungen auftreten, die offenbar einem Entmischungsgebiet zuzuordnen sind. Zur Klärung der Verhältnisse wurden thermische Umwandlungspunkte mit Hilfe der in einem adiabatisch arbeitenden Kalorimeter ermittelten spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Bereits vor den Umwandlungstemperaturen steigen die spezifischen Wärmen, wahrscheinlich bedingt durch Gitterumordnungen, stark an. Für die Diffusion ergab sich eine Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol, für die Fehlordnungsenthalpie 20 bis 25 kcal/Mol bei einem Fehlordnungsgrad von einigen Promille.

Die Ionen- und Elektronenfehlordnung im Spinell CoCr_2O_4 untersuchte H. Schmalzried, Göttingen. Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten von Kobalt und Chrom im Spinell CoCr_2O_4 als Funktion der thermodynamischen Aktivität von CoO bzw. Cr_2O_3 bei konstantem Sauerstoff-Partialdruck und elektrische Leitfähigkeitsmessungen wurden übereinstimmend unter der Annahme gedeutet, daß im CoCr_2O_4 -Spinell Kationenüberschuß auftritt und Co auf Zwischengitterplätzen mit Co-Leerstellen als Ionenfehlordnungstypus vorliegt. Zwischen 900 und 1100°C wird bei

hohen Sauerstoff-Partialdrücken die elektrische Leitfähigkeit ausschließlich von Defektelektronen, bei Sauerstoff-Partialdrücken $< 10^{-10}$ atm dagegen von Überschußelektronen getragen. Im Einklang damit stehen Messungen der Thermokraft. Das elektrische Verhalten ist nicht mit dem Bändermodell zu beschreiben. Eine ausreichende Beschreibung der Eigenschaften dieses Spinells ist nur nach Kenntnis des Fehlordnungstyps möglich.

B. Reuter und E. Riedel, Berlin, haben die Halbleitereigenschaften des Systems $\text{FeV}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{VO}_4$ studiert. FeV_2O_4 kristallisiert in der normalen, Fe_2VO_4 in der inversen Spinellstruktur. Der Verlauf der Gitterkonstanten zeigt eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{Fe}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$. Die spezifischen Widerstände des Systems bei 20°C nehmen von ca. 1500 $\Omega \text{ cm}$ bei $x = 0$ auf ca. 0,3 $\Omega \text{ cm}$ bei $x = 1$ ab. Oberhalb von $x = 0,5$ zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes Knickpunkte, deren Temperaturen mit den von Lensen gemessenen Néel-Temperaturen übereinstimmen. Im nichtferrimagnetischen Temperaturbereich nehmen die Aktivierungsenergien mit steigenden x-Werten von ca. 0,3 eV auf ca. 0,03 eV ab, im ferrimagnetischen Temperaturbereich sind sie um ca. 0,1 eV höher. Aus dem Verlauf der Thermokraftkurve ergibt sich bis $x = 0,7$ p-Leitung, oberhalb $x = 0,7$ n-Leitung. Analoge Spinellsysteme $\text{Me}[\text{Me}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) zeigen im Bereich hoher x-Werte hohe Widerstände ($10^3 - 10^5 \Omega \text{ cm}$) und hohe Aktivierungsenergien (ca. 0,3 eV), entsprechend einer Struktur $\text{Me}^{2+}[\text{Me}^{2+}\text{V}^{4+}]\text{O}_4$. Beim Fe_2VO_4 ist die Struktur $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{V}^{4+}]\text{O}_4$ auszuschließen und ein Redoxprozeß zwischen Fe^{2+} und V^{4+} bei der Darstellung anzunehmen. Zumindest im Bereich hoher x-Werte dürfte daher keine $\text{V}^{3+}\text{-V}^{4+}$ -Leitung, sondern eine $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ -Leitung vorliegen.

Den Leitungsmechanismus von $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ behandelten B. Reuter und J. Jaskowsky, Berlin. Die im Steinsalzgitter kristallisierenden Oxydsysteme $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ besitzen überraschend gegensätzliche elektrische Eigenschaften. VO ist ein metallähnlicher Leiter, auf dessen Eigenschaften die Lithiumdotierung kaum einen Einfluß hat, während NiO ein Isolator ist, der erst durch die Lithiumdotierung zum Halbleiter wird. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ zeigt bei geringer Dotierung hohe, $\text{Li}_x\text{V}_{1-x}\text{O}$ dagegen, fast unabhängig von der Dotierung, nur sehr geringe Thermokräfte. Trotzdem lassen sich beide Systeme auf Grund eines Modells von Van Houten für das System $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ mit lokalisierten 3d-Zuständen unter gemeinsamen Gesichtspunkten behandeln. Aus dem spezifischen Widerstand und der unter Verwendung einer Sprungfrequenz von $3,5 \cdot 10^{12} [\text{s}^{-1}]$ zu $1,5 \cdot 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ berechneten Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich, daß im gesamten Homogenitätsbereich der VO-Phase die Defektelektronenkonzentration gleich der V^{2+} -Ionenkonzentration ist, im VO gelöstes „ LiVO_2 “ also nicht am Leitungsprozeß teilnimmt. Im System $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ werden die Defektelektronen dagegen durch Ni^{3+} -Ionen verkörpert, d. h. erst durch die Li-Dotierung in das NiO-Gitter eingebracht werden. Dem halb besetzten Leitungsband eines Metalles entspricht die im Mittel halbe Besetzung paarweise mit Defektelektronen besetzbarer, lokalisierter V^{2+} -Niveaus im VO. VO kann demnach als metallähnlicher Sprunghalbleiter bezeichnet werden.

Die Dunkel- und Photoleitung hochgereinigter organischer Farbstoffe läßt sich durch Dotierung mit Spuren organischer Verbindungen um Größenordnungen erhöhen, soweit es sich um p-Leiter handelt. H. Meier und W. Albrecht, Bamberg, haben den Einfluß verschiedener Acceptoren (Jod, o-Chloranil, m-Dinitrobenzol) auf die Photoleitfähigkeit von Phthalocyanin und Merocyanin geprüft, wobei eine 5- bis 17000-fache Steigerung des Photostroms erreicht wird. Schon weniger als 10^{-7} Mol besitzen eine merkbare Wirkung. Durch die Dotierung verändert sich nicht das charakteristische Leitfähigkeitsverhalten. Auch nach längerer Zeit macht sich keine Änderung der Photoleitfähigkeit bemerkbar, die auf eine durch das Dotierungsmittel hervorgerufene Zersetzung schließen lassen könnte. Die Photoleitfähigkeit nimmt linear mit der Belichtungsintensität zu. Durch Dotierung wird die Quantenausbeute von 10^{-2} auf 0,6 erhöht. Auch Quantenausbeuten über 1 sind möglich. Der Mechanismus

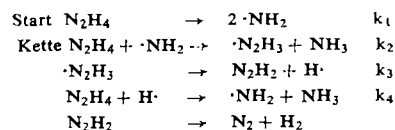
des Dotierungseffekts wurde auf der Grundlage der elektronischen Farbstoffleitung und einer Bildung von Ladungsübergangs-Komplexen zwischen Farbstoff (Elektronen-Donator) und Elektronen-Acceptor diskutiert.

Homogenkinetik und Photochemie

Beiträge zur Topographie des latenten photographischen Innen- und Außenbildes wurden von *E. Moisar* und *S. Wagner*, Leverkusen, geliefert. Zum Festlegen des Ortes des latenten Bildes im Silberhalogenidkristall wurden monodisperse photographische Emulsionen von Silberhalogeniden in flüssigem Zustand entweder belichtet oder chemisch verschleiert. Es entsteht ein latentes Bild, welches sich überwiegend an der Oberfläche des Kornes befindet. Werden auf die so behandelten Emulsionskristalle unter Vermeidung der Neubildung von Kristallkeimen Hüllen von weiterem Silberhalogenid aufgefällt, so entsteht ein latentes Bild an einem definierten Ort im Inneren der Silberhalogenidkristalle. Die Entwicklung der mit solchen Emulsionen hergestellten photographischen Schichten mit Oberflächen- oder Innenentwicklern, läßt Aussagen über die Verteilung des latenten Bildes und über die Tiefenwirkung von Entwicklern und Silberoxydationsbädern zu. Dabei ergab sich, daß die Tiefenwirkung von Oberflächenentwicklern auf wenige Gitterebenen beschränkt ist. Weiter konnte gezeigt werden, daß das latente Bild stets als Elektronenfall wirkt, gleichgültig, ob es sich im Innern des Kornes oder an seiner Oberfläche befindet. Die Arbeit wurde ermöglicht durch die von *Klein* und *Moisar* gefundenen Methode zur Darstellung monodisperser Emulsionskristalle. Diese Methode gestattet es außerdem, Silberhalogenidhüllen mit anderen Anionen zu erzeugen. Es gelingt so, Silberhalogenidkristalle herzustellen, die die spektrale Empfindlichkeit von Silberbromid, aber die Kristalleigenschaften von Silberchlorid besitzen. An solchen Kristallen konnten Effekte beobachtet werden, die zur Deutung der Solarisation beitragen.

Die Art des Zerfalles von Hydrazin zwischen 1000 °K und 1400 °K ist ein technisch wichtiges Problem. *K.W. Michel*, Göttingen, hat mittels Stoßwellen den thermischen Zerfall von gasförmigem Hydrazin, das mit Argon stark verdünnt war, zwischen 1100 °K und 1400 °K untersucht. Dabei wurde die Hydrazin-Konzentration als Funktion der Zeit gemessen.

Der Extinktionskoeffizient von Hydrazin wurde unmittelbar hinter der Stoßfront bestimmt. Aus den Ergebnissen ließ sich zunächst der Brutto-Umsatz zu $2 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ bestätigen. Der Zerfall verläuft über eine Radikal-Kettenreaktion, deren einleitender Schritt die Dissoziation des Hydrazins in $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale ist.



Die Größe der k -Werte beträgt $k_1 = 10^{14} \cdot e^{-60/RT}$; $k_2 \approx 10^{13} \cdot e^{-12/RT}$; $k_3 \approx 10^{14} \cdot e^{-44/RT}$ und $k_4 = 10^{13} \cdot e^{-7/RT}$.

Die k -Werte k_1 und k_4 sind bereits bekannt, k_3 und k_4 wurden neu bestimmt. Es liegt eine normale und keine verzweigte Kettenreaktion vor. Die Ergebnisse haben sowohl Bedeutung für die Raketentechnik, wie auch für die in USA ausführlich untersuchte Darstellung von Hydrazin aus Ammoniak unter Einfluß energiereicher Strahlen. Die strahlenchemische Synthese von Hydrazin verläuft ebenfalls über $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale.

Wie *D. Schulte-Frohlinde* und *N. Rakintzis*, Karlsruhe, fanden, findet die Entfärbung von Methylenblau in sauerstoffhaltiger wäßriger Lösung durch 50 kV-Röntgenstrahlen in einer Reaktion 1. Ordnung statt. Die Halbwertsdosen der Entfärbung hängen linear von der Konzentration ab. Dieses Verhalten steht im Einklang mit einem von *Hutchinson* für die Entfärbung von Farbstofflösungen mit Co-60- γ -Strahlen vorgeschlagenen Mechanismus. Das Methylenblau wird durch die aus dem Wasser gebildeten $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale entfärbt.

Den Farbstofflösungen zugesetzte Phenole wirken als Schutzstoffe. Ihre Wirkung ist bei niederen Konzentrationen der Konzentration an Schutzstoff proportional. Bei höheren Konzentrationen tritt jedoch ein Sättigungseffekt der Schutzwirkung auf, der seine Ursache in der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale besitzt. Schutzstoffe mit hohem Redox-Potential, die nur mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen reagieren, zeigen einen starken Sättigungseffekt, Stoffe mit geringem Redox-Potential dagegen, die mit $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikalen reagieren, besitzen keinen Sättigungseffekt.

[VB 611]

Über Ionen und Radikale aromatischer Kohlenwasserstoffe und Amine

Richard Kuhn, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Darmstadt, 10. Juli 1962

Von Kohlenwasserstoffen, die „hochacid“ sind [1], ließen sich Aza-Isologe gewinnen (*F. A. Neugebauer*). Manche von diesen, z. B. IV, liefern, ähnlich wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, in geeigneten Solventien bereits mit verd. wäßriger Natriumacetat-Lösung tieffarbige Anionen. Diese lassen sich mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu freien Radikalen entladen (ESR-Spektren, *K. H. Hausser*). Beispiele [2]:

- I (Biph)C=N-CH(Biph) gelbstichig, Fp 199 °C (Zers.) [3]
 II (Biph)C=N- $\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{Biph})$ blau
 III (Biph)C=N- $\dot{\text{C}}(\text{Biph})$ oliv, Dimeres: Fp 270 °C (Zers.)

[1] Definition: *R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer* u. *H. Fischer*, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] (Biph) = Biphenylen.

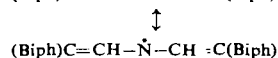
[3] *C. K. Ingold* u. *C. L. Wilson*, J. chem. Soc. (London) 1933, 1493.

Das Dimere von III ist identisch mit einer Substanz, die als Tetrafluorenyl-hydrazin beschrieben worden ist [4] und 4 H-Atome mehr enthalten sollte.

IV (Biph)C=CH-NH-CH-C(Biph) orangegelb, Fp 320 °C [5]

V (Biph)C=CH- $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{CH}=\text{C}(\text{Biph})$ rot

VI (Biph)C=CH-N=CH- $\dot{\text{C}}(\text{Biph})$ gelb, Dimeres: Fp 226 °C (Zers.)



Wird in VII einer der beiden Fluoren-Reste

VII (Biph)C=CH-CH(Biph)

ersetzt durch den Rest des 1.2.7.8-Dibenzofluorens, so resultiert ein farbloser Kohlenwasserstoff (Fp 263 °C), der grüne Anionen liefert. Stärker acid ist der orangefarbige isomere Kohlenwasserstoff (Fp 251 °C), der sich vom 3.4.5.6-Dibenzofluoren ableitet und blaurote Anionen liefert. Die Unterschiede in Farbe und Acidität (*D. Rewicki*) wurden unter sterischen Gesichtspunkten diskutiert.

[VB 607]

[4] *St. Goldschmidt* et al., Liebigs Ann. Chem. 447, 197 (1926); 456, 152 (1927).

[5] *W. Wislicenus* u. *K. Ruß*, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2713 (1910).