

kann, ist auch die Injektion von Fehlstellen als Folge der Chemisorption experimenteller Nachprüfung zugänglich.

Oft durchläuft die Chemisorption nacheinander drei Stadien:

1. Chemi-Adsorption (Oberflächenatome sind noch auf ihren ursprünglichen Gitterplätzen).
2. Korrosive Chemisorption (Umgruppierung von Oberflächen- und Adsorbatatomen).
3. Liganden-Chemisorption (die bei (2) nach außen gewanderten Metallatome oder -ionen vervollständigen ihre Ligandenanzahl durch erneute Chemisorption).

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 3. November 1967]

[VB 107]

[*] Prof. Dr. W. M. H. Sachtler
Koninklijke / Shell-Laboratorium, Amsterdam
Badhuisweg 3
Amsterdam (Niederlande)

[1] A. H. Boonstra, Dissertation, TH Eindhoven, 1967.

[2] A. A. Holscher u. W. M. H. Sachtler, Discuss. Faraday Soc. 41, 29 (1966).

Bildung und Eigenschaften von Molekülkomplexen im angeregten Zustand

Von A. Weller[*]

Im Fluoreszenzspektrum von Lösungen, die sowohl Elektronenacceptor- (A) wie Elektronendonatormoleküle (D) enthalten, kann man die Bildung angeregter charge-transfer-Komplexe $A^{\cdot-}D^+$ (Heteroexcimere) am Auftreten einer langwelligen, nichtstrukturierten Fluoreszenzemission erkennen, das von keiner entsprechenden Veränderung im Absorptionsspektrum begleitet wird. Diese im Grundzustand instabilen Molekülkomplexe entstehen nach



durch diffusionsbestimmte Reaktionen zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül mit einer Bildungsenthalpie ($-\Delta H$) von einigen kcal/mol, die bei höherer Temperatur (wenn auch die Rückreaktion eintritt) aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensitäten ermittelt werden kann.

Für die Wellenzahl des Maximums der Komplexeemission ergibt sich aus einer einfachen Energiebetrachtung:

$$hc\tilde{\nu}_{\max} = IP_D - EA_A - (C + U) - \Delta H_{A^{\cdot-}D^+}^{\text{solv}} - \delta E_{\text{rep}}$$

Hierbei ist IP_D die Ionisierungsenergie der Donatormoleküle, EA_A die Elektronenaffinität der Acceptor-moleküle, $C + U$ die Coulomb- und Resonanzenergie im Komplex, $\Delta H_{A^{\cdot-}D^+}^{\text{solv}}$ die Solvatationsenergie des Komplexes und δE_{rep} die Abstößungsenergie zwischen A und D im Grundzustand des Komplexes. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde an einer größeren Zahl von Acceptor-Donator-Systemen unter Verwendung substituierter und unsubstituierter Aromaten und zahlreicher Lösungsmittel geprüft und bestätigt die Richtigkeit der Annahme über den charge-transfer-Charakter der angeregten Molekülkomplexe. Auch ist es dadurch möglich, die Resonanzenergie U abzuschätzen, die auf die Beteiligung lokalisiert angeregter Strukturen



im Komplex zurückgeführt werden kann.

Im System Naphthalin (D) / *p*-Dicyanbenzol (A) konnte bei höheren Konzentrationen die Bildung angeregter Tripelkomplexe $(DD)^+A^{\cdot-}$ nachgewiesen werden, die bei Temperaturzunahme teilweise zu D und $D^+A^{\cdot-}$ (angeregt) dissoziieren.

Die Bedeutung dieser Untersuchungen besteht einmal in der Möglichkeit, die diffusionsbestimmte Kinetik der Molekülkomplex-Bildung in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Lösungsmittel, Temperatur, Druck usw.) zu studieren und zum anderen darin, daß die Heteroexcimere – die aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften leicht nachzuweisen sind – als Intermediärprodukte bei Redoxreaktionen auftreten können.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 6. November 1967]
[VB 108]

[*] Prof. Dr. A. Weller
Max-Planck-Institut für Spektroskopie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

Kondensation von D-Glucose mit aromatischen Systemen in flüssigem Fluorwasserstoff

Von F. Micheel[*]

Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe^[1] kondensieren mit Aldosen in flüssigem Fluorwasserstoff bei Zimmertemperatur in nucleophiler Reaktion zu Hochpolymeren. Die Substitutionsstelle kann durch Kondensation mit $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose und Oxidation zur Carbonsäure ermittelt werden. Carbazol gibt eine polymer-homologe Reihe von Kondensationsprodukten. In allen Fällen liegen C–C-Bindungen vor, und die OH-Gruppen des Zuckerteils lassen sich acetylieren.

Steinkohlen verschiedenen Alters geben als aromatische Systeme ebenfalls Kondensationsprodukte (Markierung mit $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose; glykosidisch gebundene D-Glucose wird durch Hydrolyse entfernt)^[2]. Auch reiner Graphit (99,999% C) kondensiert unter Ausbildung kovalenter Bindungen (0,6–1,8% $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose)^[3]. Alle Kondensationsprodukte sind frei von wasserlöslichen Selbstkondensationsprodukten der D-Glucose. Aus Benzol und $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose wird neben anderen Kondensationsprodukten Triphenylmethan erhalten, dessen tertiäres markiertes C-Atom aus der D-Glucose stammt (Ausbeute: 15%, bezogen auf D-Glucose). Aus Toluol und $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose entsteht neben einem Methylantracen ein in Lösung blau fluoreszierender Kohlenwasserstoff $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, $[\alpha]_D = -44^\circ$ (Benzol), der noch aliphatische Reste enthält (Ausbeute: ca. 4%, bezogen auf D-Glucose).

[GDCh-Ortsverband Harz, am 27. Oktober 1967 in Clausthal-Zellerfeld]
[VB 106]

[*] Prof. Dr. F. Micheel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] F. Micheel u. L. Rensmann, Makromolekulare Chem. 65, 26 (1963); A. H. Haines u. F. Micheel, ibid. 80, 74 (1964); F. Micheel u. H. Licht, Tetrahedron Letters 1965, 3701; F. Micheel u. H. Licht, Makromolekulare Chem. 103, 91 (1967).

[2] F. Micheel u. D. Laus, Brennstoff-Chem. 47, 345 (1966).

[3] F. Micheel, Vortrag auf dem Internat. Symposium über die Chemie der Kohlenhydrate, Kingston (Ont.), Juli 1967; Vortrag in Osaka, 13. Okt. 1967.

Über das reaktionskinetische Prinzip der erregbaren Systeme

Von W. Seidel[*]

Vor rund 70 Jahren beobachtete W. Ostwald^[1] im Verhalten des Systems Fe/HNO_3 auffallende Analogien zu Erscheinungen, die aus der Reizphysiologie bekannt waren. Dieser Befund ließ ein verallgemeinerungsfähiges reaktionskinetisches Prinzip vermuten, das keine Spezialität der belebten Natur ist. In der Tat sind viele solcher sogenannter „kinetischer“

Modellsysteme bekannt, und ihre Analogie zur Funktion erregungsfähiger belebter Systeme geht verblüffenderweise soweit, daß derzeit „keine biologische Erregungserscheinung bekannt ist, die nicht mit einem kinetischen Modell simuliert werden könnte“ [2].

Augenfälligstes Merkmal aller dieser Systeme ist ein Entweder-oder-Verhalten als Folge der Fähigkeit des Systems, in zwei verschiedenen (stationären) Zuständen zu existieren. Die Modelle sind – wie auch die belebten Systeme – im thermodynamischen Sinne offene Systeme; ein stationärer Zustand stellt sich nur ein, wenn ein Zufluß aus der Umgebung einen Abfluß aus dem System kompensiert. Diese Flüsse werden durch Triebkräfte bewirkt, die ihrerseits Ausdruck eines Energie- oder Potentialunterschiedes sind. Eine Überlagerung der Fluß-Triebkraft-Beziehungen von System und Umgebung sollte es ermöglichen, das beobachtbare Verhalten zu deuten.

Es läßt sich anschaulich zeigen [3], wie z. B. die Überlagerung einer „Umgebungsgeraden“ mit einer nicht-monotonen, N-förmigen Systemcharakteristik zur Existenz von zwei stabilen stationären Zuständen führt, die durch einen dritten instabilen voneinander getrennt sind. Erlaubt die Systemcharakteristik reaktionskinetisch bedingte Verschiebungen relativ zur Umgebungscharakteristik, so läßt sich ein Entweder-oder-Verhalten erklären.

Bei der Nervenzellenmembran ist das Phänomen der Erregbarkeit elektrochemischer Natur [4]. Wie die Mehrzahl der Modellsysteme gehört auch das später „Ostwald-Lilliesches

Nervenmodell“ genannte System Fe/HNO_3 in das Gebiet der Elektrochemie [5]. Als typische passivierbare Deckschicht-elektrode zeigt Fe in seiner Strom-Spannungscharakteristik den erforderlichen nicht-monotonen Verlauf. Mit dem Fe/HNO_3 -Modell konnten die verschiedensten biologischen Erregungserscheinungen simuliert werden [6]. Auch in allen anderen Fällen erweist sich eine nicht-monotone Systemcharakteristik als wesentlich. Zweifellos ist das Auftreten solcher Charakteristiken nicht auf das Fluß-Triebkraft-Paar Strom/Spannung beschränkt. Vielmehr hat man erregungsfähige Systeme zu erwarten, wo immer der nicht-monotone Verlauf einer beliebigen Fluß-Triebkraft-Beziehung als reaktionskinetisches Prinzip auftritt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 19. Oktober 1967] [VB 105]

[*] Doz. Dr. W. Seidel

Institut für Physikalische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße

[1] Vgl. H. L. Heathcoat, Z. physik. Chem. 37, 368 (1901).

[2] U. F. Franck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 876 (1964).

[3] U. F. Franck, Z. physik. Chem. N.F. 3, 183 (1955).

[4] A. L. Hodgkin, A. F. Huxley u. B. Katz, J. Physiology 116, 424 (1952).

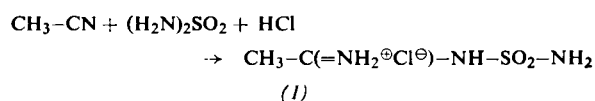
[5] K. F. Bonhoefer, Naturwissenschaften 40, 301 (1953); dort weitere Lit.

[6] U. F. Franck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 535 (1951); Chem.-Ing.-Techn. 38, 612 (1966); dort weitere Lit.

RUNDSCHAU

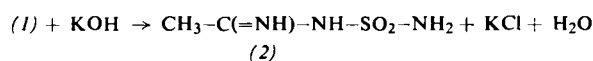
Die Existenz des Tetrafluorammonium-Kations dürfte nach K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath und W. Sawodny sicher bewiesen sein. Bereits auf Grund der thermischen Beständigkeit und röntgenographischer Daten war für ein 1966 aus einem $\text{NF}_3/\text{AsF}_5/\text{F}_2$ -Gemisch durch Glimmentladung hergestelltes Addukt $\text{NF}_3\cdot\text{AsF}_5\cdot\text{F}_2$ die Struktur $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$ angenommen worden. Jetzt konnten folgende Beweise für zwei hochsymmetrische Ionen beigebracht werden: Aus dem NMR-Spektrum (94 MHz; CFCl_3 als äußerer Standard; 25 °C, HF -Lösung) folgen $\delta_{\text{As}-\text{F}} = 69,5$ ppm (Q) und $J_{\text{As}-\text{F}} = 870$ Hz (ähnliche Werte für die Strukturen $\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$) sowie $\delta_{\text{N}-\text{F}} = -213,5$ ppm (T; Halbwertsbreite max. 10 Hz) und $J_{\text{N}-\text{F}} = 234$ Hz. Das Triplett und die geringe Halbwertsbreite weisen auf ein symmetrisches elektrisches Feld um den ^{14}N -Kern hin ($I = 1$; T_d); N_2F_3^+ , N_2F^+ , NF^+ , NF_3^+ , u.ä. liefern viel breitere Signale. IR- und Raman-spektroskopisch konnten im Kristall oder in Flußsäure-Lösung alle für AsF_6^- [709 (F_{1u}), 687 (A_{1g}), 581 (E_g), 406 (E_{1u}), 378 (F_{2g}), 147 (F_{2u})] und für NF_4^+ [1159 (F_2), 813–815 (A_1), 611 (F_2), 488 (E)] zu erwartenden Banden gefunden werden. Aus den Valenzkraftkonstanten folgt für die N–F-Bindung in NF_4^+ ein Bindungsgrad von 0,85. / Inorg. Chem. 6, 533 (1967) / –Jg. [Rd 787]

Über einen neuen Verbindungstyp des Sulfuryldiamids berichten D. Zöllner und A. Meuwesen. Beim Einleiten von trockenem HCl in eine kalte Suspension von Sulfuryldiamid in Aceto-



nitril erhält man (1) als geruchlose, nicht hygroskopische Kristalle vom $\text{Fp} = 160\text{--}162^\circ\text{C}$ (Zers.) in 64-proz. Ausbeute. (1) läßt sich aus heißem Eisessig umkristallisieren, ist in kal-

tem, wasserfreiem Methanol gut, in Äther, Essigester, Aceton, HCCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 und siedendem CH_3CN kaum löslich. Die Umsetzung einer kalten methanolischen Lösung



von (1) mit einer eben solchen Lösung von KOH ergibt in 55-proz. Ausbeute (2) als luftbeständige Kristalle vom $\text{Fp} = 125\text{--}130^\circ\text{C}$ (Zers.), die aus siedendem CH_3CN umkristallisiert werden können. (2) ist in kaltem Methanol oder Äthanol löslich und wird von Wasser langsam zu Acetamid und Sulfuryldiamid hydrolysiert. / Z. anorg. allg. Chem. 349, 19 (1967) / –Sch. [Rd 764]

Mit Dikalium-tetraisoithiocyanato-kobalt(II) gelingt der Nachweis Sauerstoff enthaltender organischer Moleküle umfassender und einfacher als bisher (z.B. mit Eisen(III)-thiocyanat nach CO-Bildung bei 1100–1500 °C über Kohlenstoff). Der Mikrottest (mg-Bereich) beruht nach F. Buscaróns und M. Pereira auf der raschen Blaufärbung des $\text{K}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Kontakt mit zahlreichen flüssigen organischen Verbindungen (oder mit festen, die unzersetzt bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden können). Nach Prüfung von 500 Verbindungen erwies sich, daß der Test negativ ist bei Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen jeder Art, bei Mercaptanen, Thioäthern, Thionen, Aminen, Heterocyclen und Azoverbindungen. Positiv reagieren Äther, Alkohole und Phenole, Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäure-ester, -amide, -halogenide und -anhydride, Chinone und Nitroverbindungen. Als „O-freie“ Ausnahme reagieren auch Nitrile; Thymol und Furan sowie die Co-Farbreagentien selbst wie Imino-dioxine und α -Nitroso- β -naphthol sind Versager. / Analyt. chim. Acta 37, 490 (1967) / –Jg. [Rd 784]