

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  $\delta E_{\text{rep}}$  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<sup>[1]</sup> 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)<sup>[2]</sup>. Auch reiner Graphit (99,999% C) kondensiert unter Ausbildung kovalenter Bindungen (0,6–1,8%  $[1-^{14}\text{C}]$ -D-Glucose)<sup>[3]</sup>. 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<sup>[1]</sup> im Verhalten des Systems  $\text{Fe}/\text{HNO}_3$  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“