

[\*] Dr. K.-D. Kampe  
 Farbwerke Hoechst AG  
 623 Frankfurt/Main 80

[1] K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1969, 117.

## Gaschromatographische Bestimmung der Reinheit und polarisationsoptische Qualitätsprüfung von Molekül-Einkristallen hoher Qualität

Von N. Karl[\*]

Zur Untersuchung der Halbleitereigenschaften (besonders der Beweglichkeiten und Lebensdauern von Ladungsträgern), zum Studium optischer Prozesse (besonders der Singulett- und Triplett-Excitonen-Wanderung, der Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und der ESR an Triplett-Excitonen in Kristallen organischer Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen, z.B. Naphthalin, Anthracen, Fluoren, sind die Anforderungen an die chemische Reinheit der Kristalle, an spezielle Dotierungen und an die kristallographische Qualität in den letzten Jahren ständig gestiegen.

Durch Zonenschmelz-Reinigung und Kristallzucht aus der Schmelze oder durch Sublimation lassen sich häufig chemische Reinheiten unter 1 ppm bezüglich aller Verunreinigungen, in der Größenordnung 0.01 ppm bezüglich spezieller Verunreinigungen erzielen. Die besten Kristalle sind von „optischer“ Qualität.

Die gaschromatographische Analyse gestattet bei guter Trennung Verunreinigungen und Dotierungsmittelkonzentrationen bis in den ppm-Bereich zu erfassen. Die Problematik liegt im Nachweis sehr ähnlicher, schwer trennbarer Substanzen. Die Systeme Thionaphthen (Benzo[b]thiophen)—Naphthalin und Phenazin—Anthracen wurden als typische Beispiele näher untersucht. Das erstgenannte System läßt sich auf einer 5 m  $\times$  3/8"-Säule mit 20% LiCl auf Chromosorb P-NAW bei 150 °C bis herab zu etwa 50 ppm Thionaphthen in Naphthalin mit einem Flammionisationsdetektor quantitativ erfassen. Anthracen zersetzt sich auf dieser Säule. Die Trennung Phenazin—Anthracen gelingt auf einer 1.5 m  $\times$  1/8"-Säule mit 10% XE-60 auf Chromosorb W-AW-DMCS bei 140 °C. Die Nachweisgrenze für Phenazin in Anthracen liegt ebenfalls bei etwa 50 ppm. Die gaschromatographische Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist im Gang.

Die kristallographische Qualität von Aromaten-Einkristallen läßt sich bequem aus den Interferenzbildern, die man im monochromatischen, polarisierten, konvergenten Licht erhält, beurteilen. (Sie dienen auch zur genauen Orientierung der Kristalle.)

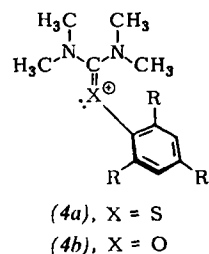
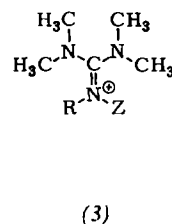
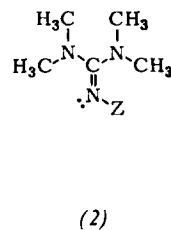
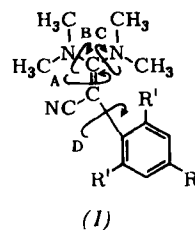
[\*] Dr. N. Karl  
 2. und 3. Physikalisches Institut – Kristalllabor –  
 der Universität  
 7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12

## NMR-Untersuchungen zur Rotation und Inversion an Doppelbindungen

Von H. Kessler[\*]

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren werden die thermischen *cis-trans*- oder *syn-anti*-Isomerisierungen in den Verbindungen (1)–(4) untersucht.

In den Ketenaminalen (1) ( $R' = H, R = H, F, Cl, Br, COOCH_3, COCH_3, CN, NO_2$ ) können bis zu vier Rotationsbarrieren (A, B, C, D) nebeneinander bestimmt werden, deren Größe mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten des Restes R korreliert werden können. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  gleich null ist, lassen sich die Hammettschen Reaktionskonstanten ermitteln. Sie betragen für die Rotation um die CC-Doppelbindung (A) in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel  $\rho_A = +2.75$  (Korre-



lationskoeffizient  $r = 0.99$ ); um die beiden CN-Einfachbindungen (B, C) in  $CDCl_3$   $\rho_B = -0.96$  ( $r = -0.98$ ) und  $\rho_C = -1.35$  ( $r = -0.96$ ) sowie für die im Falle  $R = COOCH_3, COCH_3, CN, NO_2$  in  $CDCl_3$  beobachtete Rotation um die C-Arylbindung (D)  $\rho_D = -0.82$  ( $r = 0.79$ )<sup>[1]</sup>. Am Beispiel der *p*-Brom-Verbindung (1),  $R' = H, R = Br$ , wird gezeigt, daß die Rotation um die CC-Doppelbindung mit steigender Polarität des Lösungsmittels erleichtert wird. Im Gegensatz dazu hat dessen Polarität keinen meßbaren Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit am doppelt gebundenen Stickstoffatom in den Guanidinen (2)<sup>[1]</sup>. Diese wird aber durch protonische Lösungsmittel ( $CD_3OD, CDCl_3 + CF_3COOH$ ) durch Protonierung am eingezeichneten freien Elektronenpaar verändert. In den Guanidiniumsalzen (3) dagegen ist die Rotation um die CN-Doppelbindung nachweisbar<sup>[1]</sup>.

Mit zunehmender Größe der Substituenten R in der Reihe  $R = H, CH_3, i-C_3H_7$  in den Thiuroniumsalzen (4a) wird die *syn-anti*-Isomerisierung in diesen Verbindungen<sup>[2]</sup> erschwert.

[\*] Dr. H. Kessler  
 Chemisches Institut der Universität  
 74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron, im Druck.

[2] H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 427; H. Kessler, H. O. Kalinowski u. C. v. Chamier, Liebigs Ann. Chem. 727, 228 (1969).

[3] Die  $\rho$ -Werte gelten für 25 °C.

## Trennung der Erdalkalimetalle an Cellulosesäulen

Von H. Klamberg (Vortr.) und W. Lohr[\*]

Alle sechs Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems lassen sich papierchromatographisch schnell und sicher voneinander trennen. Dieses Verfahren, bei dem das Fließmittel Methanol : Wasser : konz. Salzsäure = 80 : 10 : 10 Vol.-% die besten Ergebnisse liefert und das durch Entwicklung der Chromatogramme mit 8-Hydroxychinolin im UV-Licht noch Mikrogramm-Mengen der Elemente glatt nebeneinander nachzuweisen gestattet, wurde vor einiger Zeit auf die Arbeitstechnik der Dünnschicht-Chromatographie unter Verwendung von säuregewaschenem Cellulosepulver als Schichtmaterial übertragen.

Diese Trennmethode bildete den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen Trennung von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium an Cellulosesäulen mit anschließender quantitativer Bestimmung auf photometrischem Wege. Die verwendeten Säulen sind 8 cm lang und haben Durchmesser von etwa 12 mm. Als Adsorbens wurde das ultrafeine Cellulosepulver Nr. 223 U der Fa. Binzer, Hatzfeld, benutzt. Um möglichst kurze Analysenzeiten zu erreichen, wird unter geringem Überdruck gearbeitet.

Die Analysenproben werden mit Mikroliter-Pipetten am Säulenkopf aufgegeben. (Fließmittel: Methanol : Wasser : konz. Salzsäure = 53 : 27 : 20 Vol.-%.) Zur quantitativen Bestimmung wird dem Säuleneluat mit einer Dosierpumpe eine ammoniakalische Lösung von Phthaleinpurpur zugeführt, dessen Komplexe mit den Elementen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium photometrisch (Durchflußküvette, 578 nm) erfaßt werden. Beryllium, das die Säule zuerst verläßt, wird indirekt über die Bildung eines Carbonato-Komplexes und die Reaktion der dabei freiwerdenden Protonen mit dem Metallindikator bestimmt. Die Extinktionen des kontinuierlich durch das Photometer laufenden Eluats werden von einem Schreiber aufgezeichnet und die erhaltenen Maxima nach Eichung zur quantitativen Bestimmung der Elemente herangezogen.

[\*] Dr. H. Klamburg und Dipl.-Chem. W. Lohr  
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität  
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

### Molekulargewichtsverteilung bei Kunstharzen

Von W. König<sup>[\*]</sup>

Form, Größe und Größenverteilung der Moleküle bestimmen weitgehend das technologische und anwendungstechnische Verhalten makromolekularer Stoffe. Die typischen Lackkunstharze unterscheiden sich von hochpolymeren Kunststoffen durch ihre Struktur und Moleküldimensionen. Am Aufbau der Kunstharze sind zumeist verschiedene chemische Reaktionen neben- oder nacheinander beteiligt. Dabei entstehen nicht nur Moleküle mit verschiedener Größe, sondern auch mit differenzierter chemischer Struktur. Die Frage der molekularen Verteilung wurde hier mit Hilfe der Gel-Permeationschromatographie studiert.

Unter bestimmten Voraussetzungen liefert die Gel-Chromatographie Elutionskurven, die unmittelbar eine Vorstellung über die charakteristischen Verteilungsmerkmale der Harze geben. Bei Eichung der Chromatographie-Systeme mit geeigneten molekular-einheitlichen Substanzen ermöglichen die aus den Elutionskurven gewonnenen Daten die Aufstellung von molekularen Verteilungskurven.

Untersucht wurden Kolophoniumharze wie Kolophonium selbst, Harzester, modifizierte Phenolharze, Maleinatharze, ferner trocknende und nichttrocknende Alkydharze verschiedenen Aufbaus und schließlich Cyclokautschuke. Die Harze hatten mittlere Molekulargewichte von etwa 1000 bis 3000 und Molekulargewichtsverteilungen zwischen einigen Hundert und einigen Tausend oder einigen Zehntausend.

Bei den veresterten Kolophoniumharzen entspricht — unabhängig von der Art der Modifizierung durch Maleinsäure oder Phenol — ein starkes Maximum der Verteilungskurve immer dem Molekulargewicht des jeweiligen reinen Harzsäure-glycerin- oder -pentaerythrit-esters. An dieses Maximum schließen sich in Richtung höheren Molekulargewichts, je nach Modifizierung, mehr oder weniger hohe und breite Plateaus oder Schultern an. Freie Harzsäuren sind z.T. als gesonderte Maxima im niedermolekularen Bereich zu erkennen.

[\*] W. König  
Reichhold-Albert-Chemie AG  
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

### Chemische Laser: Physikalisch-chemische und technologische Möglichkeiten

Von K. L. Kompa<sup>[\*]</sup>

Chemische Laser beruhen auf dem Auftreten von IR-Chemolumineszenz in chemischen Reaktionsprozessen. Bisher bekannte Reaktionen reichen vom Typ der Photodissoziation über bimolekulare Substitutionen bis zu Eliminierungsreak-

tionen. Laser dieser Art haben seit ihrer Entdeckung (1965) Interesse als präzise Sonden zur Untersuchung der Energieverteilung in chemischen Elementarreaktionen und — wenigstens im Prinzip — von äußeren Energiehilfsquellen unabhängige Gaslaser mit teilweise sehr hoher optischer Verstärkung gefunden. Letzterer Aspekt, für den bevorzugt schnelle verzweigte Kettenreaktionen herangezogen werden, wie sie etwa in F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Explosionen auftreten, steht insbesondere in neueren russischen Arbeiten stark im Vordergrund. Wir verfolgten den erstgenannten Aspekt und benutzten den „Pumpschritt“<sup>[1]</sup>



zur Untersuchung der Schwingungs- und Rotationsenergieverteilung in den gebildeten Fluorwasserstoff- oder Deuteriumfluorid-Molekülen sowie zum Studium von Energieübertragungsprozessen. Die Fluoratome lassen sich durch Blitzlichtphotolyse anorganischer Fluoride wie der Hexafluoride von Uran, Molybdän oder Wolfram, Xenontetrafluorid, Antimonpentafluorid oder Sauerstoffdifluorid erzeugen. An die benutzten Blitzlichtphotolyse-Anordnungen werden dabei beträchtliche Anforderungen hinsichtlich der Zeitauflösung ( $< 1 \mu\text{sec}$ ) und der Möglichkeit der Vakuum-UV-Photolyse gestellt.

Die Laseremission in diesen Reaktionssystemen erfolgt in  $v = 3 \rightarrow 2$ ,  $v = 2 \rightarrow 1$  und  $v = 1 \rightarrow 0$ -P-Zweigübergängen von HF oder DF. Die experimentell bestimmbare optische Verstärkung dieser Emissionslinien gestattet es, mit der Patel-Gleichung<sup>[2]</sup> die Besetzungen der an der Emission beteiligten Schwingungs-Rotationszustände zu ermitteln. Erschwerend tritt hier jedoch die Konkurrenz sehr schneller strahlungsloser Schwingungsdesaktivierung in Erscheinung. Das Ausmaß dieser Desaktivierung ließ sich mit Experimenten zur zeitlichen Energiespeicherung in den Fluorwasserstoffmolekülen durch kontrolliertes Einschalten des Laser-Resonators (q-switching) zu vorbestimmten Zeitpunkten während oder nach dem Pumpvorgang annähernd festlegen. Daneben dienten Versuche mit einem frequenz-selektiven, monochromatischen Resonator der Untersuchung von Kopplungsphänomenen zwischen den beteiligten molekularen Energiezuständen. In Kenntnis der so ermittelten Parameter sollte es dann möglich sein, korrekte Verstärkungsmessungen durchzuführen und Besetzungen zu bestimmen, die mit detaillierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten korrelierbar sind.

[\*] Dr. K. L. Kompa  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

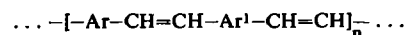
[1] K. L. Kompa, J. H. Parker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 49, 4257 (1968); K. L. Kompa, P. Gensel u. J. Wanner, Chem. Physics Letters 3, 210 (1969).

[2] C. K. N. Patel, Physic. Rev. 136, A 1187 (1964).

### Darstellung und elektrische Eigenschaften von Aromaten, substituierten Aromaten oder Thiophen enthaltenden Polymeren mit konjugierten Polyen-Strukturen

Von G. Koßmehl (Votr.), M. Härtel und G. Manecke<sup>[\*]</sup>

Ausgehend von Bis-Wittig-Salzen und Dialdehyden der Benzol- oder Thiophenreihe wurden in zumeist guten Ausbeuten Polymere der allgemeinen Struktur



mit Ar = *p*-, *m*- oder *o*-Phenylen-, 2-Nitro-, 2,5-Dimethoxy- oder 2,5-Dichlor-*p*-phenylen- und Ar<sup>1</sup> = *p*-Phenylen- oder 2,5-Thienylen-Einheiten dargestellt. Außerdem stellten wir Polymere mit 9,10-Anthrylen-Einheiten her.