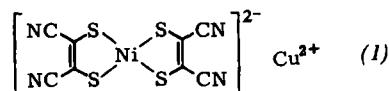


Polymeres aus Tetracyanoverbindungen

Von D. Wöhrle (Vortr.) und G. Manecke^[*]

Wir prüften mehrere Möglichkeiten, aus Tetracyanoverbindungen konjugierte Polymere zu synthetisieren, und verglichen die Halbleitereigenschaften dieser Polymeren.

Ein Teil der monomeren Tetracyanoverbindungen weist schlechte elektrische Leitfähigkeiten auf: Tetracyanbenzol, Tetracyanthiophen, Tetracyanfuran und Tetracyanäthylen: $\sigma_{300^\circ\text{K}} < 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Andere Monomere zeigen hingegen gute Halbleitereigenschaften, z.B. einige Bis(*cis*-1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolato)metallate^[1] wie (1) mit $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Durch Reaktion der Tetracyanoverbindungen mit Diaminen wie 2,6-Diaminopyridin konnten Polymere mit hemiporphyrinartiger Struktur^[2] synthetisiert werden. Bei Gegenwart von Metallsalzen ergeben Tetracyanoverbindungen bei höherer Temperatur Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur^[3,4]. Die Umsetzung der Tetranitrile in basischen Reaktionsmedien, z.B. in Chinolin, führte bei höherer Temperatur zu Polymeren mit triazinartiger Struktur^[4].

In jedem Falle liegen perkonjugierte, dunkle, unschmelzbare Polymere vor, die sich durch meist gute elektrische Eigenschaften auszeichnen: $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 3.9 \cdot 10^{-2}$ bis $7.2 \cdot 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei den polymeren Phthalocyaninen zeigt sich, daß mit zunehmendem aromatischen Charakter der Polymerenbausteine vom Furan über das Thiophen zum Benzol die Leitfähigkeiten besser werden. Ebenfalls konnte bei polymeren Phthalocyaninen, die jeweils verschiedene Metalle enthalten, der Einfluß der Ionisierungsspannung der Metalle im Polymeren auf die Leitfähigkeit beschrieben werden.

Die Phthalocyanine leiten besser als die Hemiporphyrazine, da das Phthalocyaninsystem stärker aromatischen Charakter hat und damit einen stärkeren elektronischen Ringstrom als das Hemiporphyrinzinsystem aufweist. Bei den gut leitenden Polymeren aus den Bis(*cis*-1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolato)metallaten hat die Art des Metallatoms keinen entscheidenden Einfluß.

[*] Dr. D. Wöhrle und Prof. Dr. G. Manecke
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromolekulare Chem. 116, 36 (1968).

[2] G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromolekulare Chem. 120, 192 (1969).

[3] G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromolekulare Chem. 102, 1 (1967).

[4] G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromolekulare Chem. 120, 176 (1969).

Die Energie- und Isotopenabhängigkeit des chemischen Verhaltens von Molybdänrückstoßatomen in Hexacarbonylmetallverbindungen nach Kernreaktionen

Von E. Henrich und G. Wolf (Vortr.)^[*]

Das chemische Verhalten von durch Kernreaktionen erzeugten Rückstoßatomen kann, wie zahlreiche Arbeiten zeigten, sowohl von der Rückstoßenergie beeinflußt werden als auch von Isotop zu Isotop eines Elements variieren. In den meisten Experimenten wurden Rückstoßatome unterschiedlicher Energie durch verschiedene Kernreaktionen (n, j ; $n, 2n$; γ, n -Reaktionen) erzeugt. Dabei entstanden aber stets mehrere Isotope eines Elements, so daß sich der Energieeffekt und der Isotopeneffekt nicht eindeutig voneinander trennen ließen. Um das zu vermeiden, wurde eine Reihe von Targetelementen (Mo bis In) mit 600-MeV-Protonen beschossen. Es

bildeten sich neben anderen Produkten sowohl ^{90}Mo als auch ^{93m}Mo . Ihre Rückstoßenergie variierte mit der Massenzahl des Targetelements.

Die Targets wurden in engem Kontakt mit Hexacarbonylmetallverbindungen bestrahlt, die als Fänger einen Teil der Rückstoßatome aufnahmen. Es fand eine selektive Umsetzung eines Teils der Mo-Rückstoßatome mit dem Fänger zu Hexacarbonylmolybdän statt, welches zusammen mit dem Fänger durch Sublimation oder Extraktion von den übrigen Produkten getrennt werden konnte.

Die Ausbeute dieser Umsetzung war für ein bestimmtes Isotop bei allen Targets gleich, d.h. unabhängig von der Rückstoßenergie innerhalb der betrachteten Grenzen. Dagegen war unabhängig vom Target die ^{93m}Mo -Ausbeute immer um ca. 10 % höher als die ^{90}Mo -Ausbeute. Zum Vergleich durchgeführte Bestrahlungen von Hexacarbonylmolybdän mit bis zu 50 MeV schnellen Neutronen, bei denen die gleichen Mo-Isotope entstehen, brachten vergleichbare Ergebnisse.

Dieser energieunabhängige Isotopeneffekt wird folgendermaßen gedeutet: ^{90}Mo befindet sich nach dem Abbremsen im Fänger noch in einem angeregten Kernzustand, der bei seinem Zerfall durch γ -Emission oder Elektronenkonversion einen Teil der bereits gebildeten Bindungen wieder zerstört. ^{93m}Mo dagegen hat kein Kernniveau, das langlebig genug ist, um einen solchen verzögerten Effekt zu bewirken.

[*] E. Henrich und Dr. G. Wolf
Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg,
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

Radiofrequenzpolarographische Untersuchungen an Halbleitermaterialien und Reaktorwerkstoffen

Von I. Büker und G. Wolff (Vortr.)^[*]

Bei der Spurenanalyse von Halbleitermaterial sowie Leichtmetallen und Stählen als Strukturmaterial für moderne Reaktoren gewinnen in jüngerer Zeit neben Emissionsspektroskopie, Massenspektrometrie und Aktivierungsanalyse auch moderne polarographische Verfahren zunehmend an Bedeutung^[1]. Eines dieser neuen Verfahren, das zum Nachweis der Polarisationsströme den Gleichrichtungseffekt ausnutzt, der durch die Nichtlinearität der Stromspannungskurve verursacht wird, ist die Radiofrequenzpolarographie.

Durch Anwendung der Gleichrichtungstechnik lassen sich Nachweissgrenzen für Metallionen von einigen 10^{-9} bis $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ erzielen. Entsprechend können bei geeigneter Präparation des Probenmaterials und unter sorgfältiger Auswahl der Leitelektrolyte Verunreinigungen in den Festkörpern bis in den Bereich von 5–10 ppb – das sind 5 bis $10 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ Verunreinigung pro g Probe – nachgewiesen werden. Bei der hier verwendeten elektrochemischen Technik kommt man in vielen Fällen mit einer sehr einfachen Probenvorbereitung aus, wodurch das Einschleppen von Verunreinigungen über unreine Chemikalien weitgehend vermieden wird. Andererseits verlangt die Methode eine genauere Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Signalgröße, Signallage und Doppelschichtparametern. So ergibt sich eine optimale Erfassungsgrenze z.B. erst dann, wenn die Hochfrequenzamplitude über der Doppelschicht genau entsprechend dem zu analysierenden Ion eingestellt wird. Eine weitere wesentliche Einflußgröße auf die Stufenhöhe ist der pH-Wert des Leitelektrolyten. Er muß unter Umständen innerhalb sehr enger Toleranzen gehalten werden, insbesondere bei Leichtmetallanalysen. Falls alles dies gebührend berücksichtigt wird, steht die Methode den obengenannten anderen Verfahren an Leistungsfähigkeit nicht nach.

[*] I. Büker und Dr. G. Wolff
Zentrallabor für Chemische Analyse
der Kernforschungsanstalt
517 Jülich, Postfach 365

[1] G. Wolff u. H. W. Nürnberg, Z. analyt. Chem. 224, 332 (1967).