FORTSCHRITTE
DER
CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER
WÜRZBURG

H. W. KOHLSCHÜTTER
DARMSTADT

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

SCHRIFTLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

3. BAND, 3. HEFT

MIT 53 TEXTABBILDUNGEN

BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG
1955

Fortschr. chem. Forsch.

Preis DM 36.—

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung"

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Anschriften:

Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring 11 (Organische Chemie und Biochemie).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T. H. (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupp, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

Heidelberg
Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901

Berlin W 35
Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

---

3. Band **Inhaltsverzeichnis.** 3. Heft

Seite

Cook, G. B., and H. Seligman, Chemical treatment of isotopes produced in a nuclear reactor 411

Vogel, E., Kleine Kohlenstoffringe. Mit 4 Textabbildungen 430

Wolff, H., Die Sensibilisierung der photographischen Schicht durch Farbstoffe. Ihr Wesen im Licht der neueren Forschung. Mit 49 Textabbildungen 503

Gastinger, E., Forschungsrichtungen in der Chemie des Germaniums 603

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 3, S. 411—429 (1955).

Chemical treatment of isotopes produced in a nuclear reactor.

By
G. B. Cook and H. Seligman.

Table of Contents.

	Page
I. Introduction	412
II. Main Chemical Methods of Separation	413
1. Solvent Extraction	413
2. Ion Exchange and Chromatography	414
3. Distillation	416
4. Co-Precipitation and Adsorption	418
5. Leaching and Crystallisation	420
6. The Szilard-Chalmers Reaction	421
7. Mass-Spectroscopy	421
III. Conclusion	422
Bibliography	422

I. Introduction.

Radioisotopes can be produced by bombardment of elements with neutrons, protons, deuterons, tritons, alpha particles, mesons or gamma rays. By far the greatest amount of radioisotopes used to-day, however, are made in atomic reactors by neutron bombardment. This is because an atomic reactor is such an extensive and high intensity neutron source that it can produce hundreds of radioisotopes at the same time, and in a modern pile the neutron flux is high enough to produce useful radioisotopes with specific activities high enough, and half-lives long enough, for research, clinical and therapeutic purposes.

In order to appreciate the importance of the chemical work in connection with radioisotope separations, it is necessary to understand the complications which occur when targets are irradiated in an atomic reactor. All atomic reactors used for the production of radioisotopes, like those at Oak Ridge, Brookhaven, Chalk River, Kjeller, Saclay, and Harwell use fissionable material such as uranium as a fuel, and either graphite or heavy water for the moderation of the neutrons. The neutrons created during the fission process have relatively high energy (up to 13 MeV, although the abundance of the higher energy ones is low) and are slowed down by collision with the moderator. It is obvious from this that a sample inserted in the pile for irradiation purposes will be bombarded by neutrons of different energies, but the fast neutrons are capable of causing different reactions from the slow ones. Thus, for

example, by bombardment of sulphur, sulphur-32 will undergo an (n, p) reaction with the fast neutrons producing phosphorus-32, but if other sulphur-32 atoms are hit by slow neutrons they will undergo (n, γ) reactions, and the result will be sulphur-33 which is stable. Other stable sulphur isotopes yield radioactive products such as ^{35}S and ^{37}S. As generally a mixture of slow and fast neutrons are hitting the target, the result is that we obtain phosphorus-32 as well as radioactive sulphur isotopes. Other fast neutrons might produce (n, α) reactions, thereby creating a radioisotope of a different element than the target, or the isotope formed with slow neutrons by (n, γ) reactions might undergo a beta decay, resulting in another radioactive isotope. Such is the case, for example, in the bombardment of palladium when the series $Pd^{110}(n,\gamma)$ $Pd^{111} \xrightarrow[26m]{\beta} Ag^{111} \xrightarrow[7{\cdot}5d]{\beta} Cd^{111}$ (stable) results. Therefore, if one wishes to have a pure radioisotope great care must be taken to ensure that only one reaction is taking place. If this cannot be done (and usually it is not possible), some chemical treatment will have to be applied to the irradiated target. The main difficulties here are as follows:

1. The materials are radioactive and normal precautions have to be taken to safeguard the operator against overexposure to radiation. This means that some kind of remote handling apparatus will be needed if the operations are to be carried out on quantities of activity of about millicurie or more (1 mC $= 3{\cdot}7 \times 10^7$ disintegrations per second). For radioisotopes of long half-life which are well retained in the body, e.g. ^{90}Sr (20 years), precautions are necessary at lower levels of activity.

2. The quantities of radioactive material created and, more particularly the impurities, are extremely small on the normal chemical scale, being somewhere between 10^{-10} and 10^{-17} grammes. With such quantities normal precipitation methods may introduce difficulties due to non-selective adsorption, and other chemical techniques have been used to solve the separation problems of this micro-micro-chemistry.

The same problems of separating radioactive materials occur of course with the fission products of uranium where the task is often to separate a much larger number of different carrier-free radio-elements than occurs in normal targets. The mixture is complex and consists of elements from zinc to terbium and several hundred radioactive isotopes of varying half-life.

The problem is usually the one of preparing so-called „carrier-free" material, which means material where all the atoms are radioactive (apart from the solvent, of course, if in solution). This, however, is entirely theoretical and in practice there are always a number of inactive atoms present from impurities, even if they have not been deliberately added in the form of carrier. In some cases, as in the fission products,

we frequently find considerable dilution of the radioisotope with inactive ones of the same element as a result of the nuclear process. Thus radioactive zirconium 95, a fission product, is diluted with stable zirconium 90, 91, 92, 94, and 96, the stable end products of the fission product decay chains of appropriate mass.

II. Main Chemical Methods of Separation.

The main chemical methods of separation are: 1. Solvent extraction; 2. Ion exchange and chromatography; 3. Distillation; 4. Co-precipitation and adsorption. To these four should be added the less general methods such as *leaching*, *crystallisation*, the *Szilard Chalmers* and *mass-spectrometric* methods.

All the separation methods mentioned in this article, and, in general, the chemical treatment, can be equally well applied to targets which have been irradiated with other particles, for example in a linear accelerator or cyclotron.

1. Solvent Extraction.

The most widely used technique for the separation of large quantities of radioactive material is that of solvent extraction. The principle of the method is that ideally the partition coefficient of a compound between two solvents does not depend on concentration in a given set of conditions. This was shown in an early paper of GRAHAM and SEABORG (*35*) who demonstrated that the partition coefficients of gallium and cobalt chlorides between ether and aqueous hydrochloric acid were the same for concentrations of $\sim 10^{-12}$ molar (i.e. no added carrier) as for $1{\cdot}6 \times 10^{-3}$ molar.

Using a simple organic solvent, a well known example in inorganic chemistry is the extraction of ferric chloride from hydrochloric acid solution with ethyl ether, amyl acetate, or iso-propyl ether (*4*), (*15*), (*81*), (*82*), (*117*). These are, however, not suitable for use with carrier-free iron because the extraction decreases rapidly with decreasing ferric chloride concentration, although $\beta.\beta'$-dichlorodiethyl ether is reported to extract at much lower concentrations (*99*) than other solvents. Another well known example is the extraction of uranyl nitrate with ethyl ether (*80*). This is also concentration dependent but it has been shown that increasing the concentration of nitrate by adding ammonium or calcium nitrate, greatly improves the extraction of uranium, and quite low concentrations of uranyl nitrate can be successfully solvent extracted (*7*). More recent work has shown also that a wide variety of solvents can be used (*78*), (*131*), (*137*). Many of the simple oxygen containing organic solvents also extract the higher atomic number elements such as thorium (*7*), (*119*), (*120*) and proto-actinium (*18*), (*49*), (*73*) surprisingly well. The extraction of molybdenum chloride in the

carrier-free state from aqueous solution with ethyl ether has also been reported (*113*). A more recently developed solvent is tributyl phosphate which is proving a very useful reagent. Rare-earths, scandium, transuranic elements and others are all readily extracted from strong nitric acid solutions (*6*), (*56*), (*92*), (*93*). The solvent may be used pure or diluted in an inert solvent such as kerosene. Thus, working in concentrated nitric acid, scandium nitrate bombarded in an atomic reactor and containing several curies of ^{45}Sc was extracted almost completely from the very small amount of calcium 45 produced as a result of the (n, p) reaction. The ease of extraction of the rare-earths by tributyl phosphate is similar to that of their elution from cationic resins, i.e. in the inverse order of atomic number. The transuranic elements behave very similar to the rare-earths with tributyl phosphate (*36*), (*94*).

Addition of organic complexing agents to the organic solvent vastly increases the range of extractable elements. Since these methods were and still are being developed for analytical purposes, their scope is too great to be included here save to mention a few typical examples where the standard analytical methods have been applied to carrier-free materials. Kenny, Maton, and Spragg were able to separate very simply and completely the small amounts of iron 59 produced by the (n, p) reaction on cobalt in the Harwell reactor from the large amount of activity of ^{60}Co from the (n, γ) reaction by extraction of the iron from an aqueous solution by a dilute xylene solution of acetyl acetone, provided the p_H of the aqueous solution was between 4 and 7 (*57*). A recent but similar reagent, developed as a result of American Atomic Energy work is theonyl-trifluoroacetone (usually abbreviated to T.T.A.) which will complex a wide variety of elements, selectivity between elements being obtained by choice of conditions in the aqueous solution. It is used for instance in the extraction of large quantities of carrier-free zirconium 95 from fission products by virtue of the very strong complex formed in acid solution (*12*). On the other hand, it can be used to extract carrier-free calcium 45 from aqueous solution at a p_H of 8 (*10*). Examples using other standard analytical agents are to be found in the carrier-free extractions of zinc and copper using a carbon tetrachloride solution of dithizone (*41*), (*102*).

2. Ion Exchange and Chromatography.

The separation of small amounts of radioactive material by the use of ion exchange resins is one of the most useful and flexible of separation methods, and one which can be readily adapted to remote control when large amounts of radioactive material are to be handled. The limit of the quantity will be reached when the resin decomposes under the action

of the ionising radiation although troubles may arise before serious breakdown of the resin due to gaseous decomposition products disturbing the resin bed.

Before the development of modern synthetic resins, absorption columns of alumina were used in a few instances (*70*), (*71*), but the method was not very powerful for inorganic material. With the advent of purely synthetic resins coupled with the use of complexing agents as the elutriant, however, the method became very powerful, particularly for handling of carrier-free material (*141*). The longer lived fission products of uranium are readily separated by these means using cationic resins. The carrier-free material is absorbed from dilute acid solution by a small amount of resin which is added to the top of a column of resin, the length of which is usually 50–100 cms. It is common practice, also, to operate the columns at temperatures usually in the region of 90–100°C, to improve the separations. As the resin reacts with cations, the anionic elements such as tellurium and to some extent ruthenium pass straight out with the first washings of the column. Zirconium and niobium can be removed readily as soluble anionic complexes by oxalic acid solution, the residual fission products, predominantly barium, strontium, caesium, and the rare-earths remaining immobile. These can be separated by elution with citric acid solution, usually 5% w/v. The distribution of the rare-earths between the resin phase and the various citrate complexes is very dependent of conditions and careful p_H control is required. The rare-earths are eluted, each isolated into a separate band in good conditions (fine resin, slow flowrate, correct p_H etc.) in the reverse order of their atomic numbers, with yttrium acting as if its atomic number was between 66 and 67. Consequently the rare-earths fission product elution order is yttrium, samarium, europium, promethium, neodymium, praseodymium, cerium and lanthanum. Using 5% citric acid solution, p_H 2·8–3·2 (depending on the type of resin) is used for the initial stages to separate and remove yttrium, samarium and europium (the most difficult pair to separate).

But as the bands of slowest moving rare-earths become very elongated if too low a p_H is used, it is usual to increase the p_H slightly for the latter elements both to sharpen the elution bands and to speed the separation. A second increase to the region of 3·5–4·0 may be advisable for the last elements, cerium and lanthanum. Strontium may be removed at a p_H in the region of 4–5 and barium finally at p_H about 6. This method has also been applied to the large scale separation of very pure rare-earths (not radioactive) by SPEDDING et al. (*109*) who have investigated many factors affecting the separation such as the effect of citric acid concentration etc. Similarly the separation of barium and radium has been shown possible by ion exchange methods (*97*), (*124*), (*127*). For

several years, citric acid solution was widely used as the eluting agent but more recently, further improvements in separation have been made using other complexing agents (*22*), (*76*). Lactic acid seems to be one of the best, and good, rapid separations of the shorter-lived rare-earths in five hours have been made in contrast to the more usual 24–48 hours for citric acid (*14*). Other complexing agents reported are theonyl trifluoroacetone in dioxan (*52*), ethylene diamine tetracetic acid and several others (*110*), (*111*), (*128*), (*129*).

The transuranium elements are also separated from each other by these means (*115*), (*122*), (*136*) and their order of elution from the columns, which, like the rare-earths, is a function of their atomic number, has been used as important evidence of the identity of the new elements (*123*). Separation from the rare-earths is not possible, however, as their elution peaks coincide with those of the actinides. This separation can be made, however, using hydrochloric acid as the elutriant. The actinides form anionic chloride complexes more readily than the rare-earths and are consequently more readily removed from the cationic resin (*114*).

The development of satisfactory anionic resins came a little later than the cationic types but are likely to prove equally useful. One of the first investigations described (*48*) showed that the order of elution of citrates of the rare-earths from an anionic resin was the reverse of that from cationic form. This is potentially a useful method since "tailing" of the bands is often prolonged and this contaminates latter elements. Thus the first element off is usually very pure but the second may be contaminated by the tail of the first. Then, if a separation of the second is required, it may be eluted from a resin, possibly contaminated by the tail of the first element. Elution from an anionic column now places the second before the first and no question of tail of the first should be possible. The usual reagent for anionic resins, however, is hydrochloric acid, though some investigations of hydrobromic and hydrofluoric acids have been reported. These acids form anionic complexes with many elements and separation now depends on the extent of anionic complexing with variation of acid concentration. Many inorganic separations have been reported (*47*), (*61*), (*62*), (*63*), (*64*), (*65*) and, although usually the elements separated are not carrier-free, the same conditions obtain. Thus the separation of carrier-free manganese and cobalt from an iron target bombarded in the cyclotron was found possible using the conditions of separations reported for much higher concentrations of these elements.

3. Distillation.

When the element required has easily formed volatile compounds or is itself volatile, it is very convenient to use this property as a means of separation from the bulk of the involatile compounds often present.

The most widely used radio-isotope, iodine-131, is prepared in this way (*53*), (*55*), (*59*), (*69*), (*96*). It is produced in the atomic reactor by bombardment of tellurium, one of the isotopes of which decays by β-emission to iodine 131:

$$Te^{130}(n,\gamma)\ Te^{131} \xrightarrow{\beta} I^{131} \xrightarrow{\beta} Xe^{131}\ (\text{stable}).$$

Elementary tellurium is usually bombarded and the processing consists of dissolving the target in chromic-sulphuric acid which oxidizes tellurium to the hexavalent state and iodine to iodate or periodate. The solution is then reduced with, say, oxalic acid and the free iodine distilled when it is trapped in a dilute alkaline solution. It can then be purified by further distillations. Very poor yields are obtained if the strongly oxidizing medium is not used (*95*) and it is possible that the iodine reacts with traces of organic matter to form iodinated compounds of low volatility, but which are destroyed by the oxidising medium. Whilst the method has produced many hundreds of curies, it is not elegant, and considerable improvements have been made in recently published processes (*19*), (*118*).

The target in this case is tellurium dioxide which readily emits the iodine on heating to 700° C in oxygen or vacuo. The halogen is then trapped in dilute caustic soda solution. The product is sufficiently pure to require no further purification and the whole process is a considerable improvement over the older method. Considerable improvements have also been made in the preparation of phosphorus-32 by a method which is a reversal of usual techniques in which the target material, sulphur, is distilled completely from phosphorus-32 leaving the latter behind to be dissolved in dilute acid. The sulphur can then be re-irradiated, and both the sulphur and phosphorus-32 become successively purer as the former is distilled again and again (*20*). Carbon 14 is usually separated from nitrate (*83*), (*84*), (*100*) or nitride (*138*), (*139*), (*140*) targets by driving off the gases containing carbon 14 which is almost entirely CO_2, and trapping it suitably in barium or sodium hydroxide solution. Less volatile compounds can also be used as a basis of separation. Thus the halides of selenium, arsenic, tin, and antimony can be readily distilled and the method is a well known analytical technique (*101*). Antimony produced by bombardment of tin has been distilled carrier-free as the bromide, although a preliminary but insufficient separation of the antimony from the tin was used (*75*) by co-precipitating the former on a little coppersulphide under conditions in which tin is soluble.

Distillation is quite a useful method for some of the fission products of uranium. Firstly, in the act of dissolving irradiated uranium, the inert gases, krypton and xenon, are given off. Two of the isotopes are quite useful in themselves, Xe^{133} ($t_{\frac{1}{2}}$ 5·27*d*) and Kr^{85} ($t_{\frac{1}{2}}$ 10 years), the former

as a source of low energy γ-rays (although the half-life is not very long) (*77*) and the latter as a long-lived source of medium energy β-particles for thickness gauge or static eliminator sources (*3*). The inert gases, together with any gases from the dissolving of the uranium, can be absorbed on charcoal and subsequently purified by selective desorption from the charcoal (*2*). Occasionally it is possible to remove the inert gas so that it effects a separation of a subsequent decay product. Sugarman (*116*) isolated caesium-135 in this way by separating many curies of Xe-135 and allowing them to decay.

Strangely enough, conversion of massive irradiated uranium metal to the hydride (producing a very finely divided powder) followed by decomposition of the hydride to the very finely divided metal, releases very little of the inert gases formed by fission of the uranium (*38*), (*112*).

Iodine is also given off to a small extent in dissolving the uranium metal in nitric acid, but larger amounts may be obtained on steam distillation after dissolution (*5*). Ruthenium is often removed from the fission products by distillation of the volatile tetroxide formed by oxidation with potassium permangate, sodium bismuthate, periodic acid (*38*) etc. The distillation goes readily and gives a product of good purity.

Technetium, a fission product, also, can be separated by distillation of the oxide in its purification (*91*).

High temperature distillations may provide useful amounts of the volatile metals such as caesium, barium, and strontium if the processing of fuel elements from reactors by high temperature metallurgical processes becomes possible (*134*). Considering the potential uses of caesium 137 as a long-lived γ-ray source, such a process might provide significant quantities.

Other elements often separated from pile or cyclotron targets by distillation or volatilisation are tritium (*3*), germanium as the bromide (*23*), arsenic as the trichloride (*67*), technetium (*23*), (*91*), rhenium (*24*), (*25*) and osmium (*25*) as oxides.

4. Co-Precipitation and Adsorption.

The basis of co-precipitation and adsorption methods for the purification of carrier-free radioisotopes is the use of a non-isotopic carrier for the required product. The carrier must behave chemically similar to the product in enough reactions to enable purification to be effective, its bulk being necessary for manipulation in precipitations. Its chemistry must be sufficiently different, however, to enable a simple separation of the carrier and carrier-free product to be obtained when a satisfactory purity of the radio-active material has been reached. A good example

is the use of barium as a carrier for radium, although the two elements are so alike chemically that the similarity makes their subsequent separation difficult.

It is common practice for analytical purposes as in the analysis of carrier-free mixtures, such as the fission-products of uranium, to add the isotopic carriers for the main constituents (*37*), but the exercise is then one of normal analytical practice. This aspect will not be discussed here nor will the classical investigations of radioisotope behaviour with carriers such as is discussed in several books (*30*), (*90*), (*130*).

Modern ideas do not favour the use of carriers for large quantities of radioactive material produced routinely because of the difficulties of handling as compared with solvent extraction and ion-exchange methods, but on a smaller scale, it is often conveniently used. The chief disadvantage of the method is non-selective adsorption. A carrier often used is ferric hydroxide or some other large surface metallic hydroxide which strongly adsorbs the carrier-free element which would form an insoluble compound such as the hydroxide if it were present in the solution under these conditions in sufficient quantity to form a precipitate. Thus, strontium from a rubidium target was co-precipitated on $Fe(OH)_3$ when a mixture of ammonia and ammonium carbonate was used as precipitant (*87*). Similarly zirconium 89 has been separated on ferric hydroxide from an yttrium target after removal of the yttrium as fluoride (*88*). Other examples are known (*8*), (*13*), (*27*), (*74*), (*75*). The great advantage of using iron, of course, is that its subsequent removal by the very selective solvent extraction of the chloride with, for example, ethyl ether is simple and can be made very nearly complete. Other co-precipitations of what are assumed to be of a general adsorptive nature are those of niobium, tantalum and proto-actinum by manganese dioxide from strong nitric acid solutions (*12*), (*30*), (*43*), (*72*). The use of the general adsorptive properties of ferric hydroxide and manganese dioxide precipitates can be used also to remove impurities from an element soluble under the conditions of precipitation of the adsorbent. This fact is widely used in radiochemical work and is referred to as "scavenging". An interesting modification of the ferric hydroxide method was used in the purification of phosphorus-32 (*58*). Dialysed iron was added to the very slightly acid solution of phosphorus-32 which contained cationic and anionic impurities. The colloidal iron was precipitated by addition of sulphate but the p_H was maintained below 7. Cationic impurities were not absorbed but the carrier-free phosphate, which forms „insoluble" ferric phosphate, was carried down completely, leaving anions forming soluble iron salts in solution.

Rather more specific co-precipitations are found in the separation of silver from bombarded palladium by the use of mercurous chloride as

carrier for silver chloride and subsequent separation of the mercury by volatilisation (*45*), the use of selenium element as a carrier for tellurium and palladium (*28*), (*29*), lead sulphate or carbonate for strontium and barium (*125*), (*126*), and potassium alum or cobaltinitrite for caesium (*31*), (*86*).

A less specific type of adsorption can sometimes be used if the required product forms insoluble hydroxides but the target element does not. In this case, the solution is made alkaline, and the carrier-free radio-colloidal product is readily absorbed on to filter paper in good yield, when, after washing, it can subsequently be dissolved in acid. This has been used for the separation of magnesium from aluminium, scandium from calcium and for several other elements (*17*), (*26*), (*42*), (*44*), (*66*), (*103*), (*104*), (*105*), (*106*).

5. Leaching and Crystallisation.

The simple leaching of soluble carrier-free isotopes from an insoluble target is not often a practical method of separation. A good example is the dissolution in water of sodium 22 or 24 probably as hydroxide or carbonate from magnesium targets such as oxide, or carbonate (*16*), (*34*), (*46*), (*89*), (*107*), i.e. the solubility of the target is very small and that of the radio-product high. The method is probably practical for other alkali metals, and has been used to extract the rubidium and caesium decay products by washing the radioactive fission gases, krypton and xenon, but the process is not selective in that it affords no separation from the soluble daughters of the rubidium or caesium also present in the gas stream. A process for the extraction of large amounts of phosphorus-32 depends on the simple leaching of molten irradiated sulphur with dilute nitric acid under pressure and heat with good extraction efficiency (*1*).

Crystallisation was one of the earliest methods used for separation of radioactive microcomponents from a mass of inert material. Uranium X, a thorium isotope, is readily concentrated in good yield in the mother liquors of crystallisation of uranyl nitrate (*11*), (*33*), (*108*). A similar method has been used to separate sulphur-35 [produced by the (n, p) reaction on chlorine-35] from pile irradiated sodium or potassium chloride (*54*), (*133*). Advantage is taken of the low solubility of the target materials in concentrated ice-cold hydrochloric acid, when the sulphur-35 as sulphate remains in the mother-liquors. Subsequent purification of the sulphur-35 from small amounts of phosphorus-32 produced by the (n, α) reaction on the chlorine is, of course, required. Other examples are the precipitation of barium chloride containing barium-131 from concentrated hydrochloric acid solution, leaving the daughter product, carrier-free caesium-131, in solution (*21*) and a similar separation of calcium-45 from added barium carrier has been used (*60*).

6. The Szilard-Chalmers Reaction.

The Szilard-Chalmers reaction has proved disappointing in general when used as a method of concentration in the high fluxes of uranium reactors. In relative low neutron fluxes, the power of the method is well-known, but in intense neutron and gamma fluxes the decomposition of the target material greatly dilutes the Szilard-Chalmers separated material with subsequent loss of specific activity and, in many cases, yield. These general observations are born out by all the targets investigated, such as bromate (*9*), arsenic (*68*), antimony (*135*) at fluxes of the order of 10^{12} n/cm^2/sec.

One of the more successful targets, however, is potassium chromate (*40*), when an enrichment of chromium-51 with respect to natural chromium of several thousand is obtained, giving specific activities usually better than 10 curies of ^{51}Cr per gm Cr at neutron fluxes of the order of 10^{12} n/cm^2/sec from an irradiation of one week.

The yield of enriched ^{51}Cr is, however, only about 15% of the total ^{51}Cr produced, and this decreases appreciably with increase in the bombardment time. Under similar conditions, both potassium cobalticyanide and ferrocyanide show considerable enrichment of cobalt-60 and iron-55 and -59 although the yields are also relatively low (about 10 and 30% respectively).

7. Mass-Spectroscopy.

This useful technique has made many contributions to radio- and nuclear chemistry, although primarily for investigational purposes rather than those of separation for its own ends. THODE and his co-workers have made many investigations into the inert gases produced in fission and it was by these means that the fine structure of fission was first discovered (*79*), (*121*). Since then several other elements, the rare-earths, strontium, caesium, zirconium, and molybdenum (*35*), (*50*), (*132*) have been investigated, and the isotopic ratios obtained provide relative values of fission-yields which are more accurate than can be obtained by standard radiochemical means. The latter technique, however, requires rather less heavily irradiated material than the former.

Mass-spectroscopic technique has also been used with non-fissile targets after pile or cyclotron bombardment to determine the mass-numbers of radioactive nuclides. In one case, the branching ratios of certain isotopes for β^- and electron capture decay (where different elements are produced by the two routes) were determined from the amount of the stable end-products of radioactive decay, using the mass-spectrometer to identify the isotopes concerned and to correct for any stable impurities of the elements concerned (*98*). For some purposes, mass-spectroscopic separations could be very valuable technically such as the

separation of ^{137}Cs from the ^{135}Cs, ^{134}Cs and ^{133}Cs present in the multicurie sources of caesium being isolated from old fission products. This would enable the specific activity of the caesium to be increased, as the ^{135}Cs and ^{133}Cs are of very low activity and inactive respectively and the gamma rays of ^{134}Cs, a secondary product, are in some cases an inconvenience when, for instance, using ^{137}Cs as a radiographic source. The technical difficulties in such a separation would be very large, however.

III. Conclusion.

There are a wide variety of methods available for separation of the radioactive products from an atomic reactor. The one chosen will depend on a variety of conditions such as the element required and the amount present, the amount and kinds of impurities, the radiations emitted (since γ-rays require heavier shielding than β-rays alone and the heavier shielding makes manipulation more inconvenient), the chemical facilities available and so on. The method chosen will depend on these considerations and on more general considerations also. If the separation is required as a routine process, then it is worth while to build a suitably shielded and permanent apparatus, which allows the remote control handling facilities to be engineered in as elaborate a manner as is necessary to give complete protection to the operators. For research purposes, however, when the separation may be required only once or twice, such elaboration is not practicable as it would be too time-consuming and simpler operations using tongs and simple protective devices must be used, and this may also affect the choice of method.

Bibliography.

1. Arrol, W. J.: Apparatus for Large Scale Production of Phosphorus 32. Nucleonics **11**, (5) 26 (1953).
2. — K. F. Chackett and S. Epstein: Extraction and Purification of Xenon and Krypton Isotopes from Neutron Irradiated Uranium. Canad. J. Res. B **27**, 757 (1949).
3. — E. J. Wilson, C. Evans, J. Chadwick and J. Eakins: The Preparation and Possible Industrial Uses of Krypton 85 and Tritium. 2nd Oxford Radioisotope Conference 1954, Vol. II. London: Butterworth 1954.
4. Axelrod, J., and E. H. Swift: The Extraction of Ferric Iron from Hydrochloric Acid Solutions Using Dichloroethyl Ether and the Formula of the Iron Compound in the Ether. J. Amer. chem. Soc. **62**, 33 (1940).
5. Ballentine, D. S., and W. E. Cohn: The Preparation of Carrier-free ^{131}I. U. S. Atomic Energy Commiss. Doc., MDDC. 1600 (June 1947).
6. Barton, G. W., A. Ghiorso and I. Perlman: Radioactivity of Astatine Isotopes. Physic. Rev. **82**, 13 (1951).
7. Bock, R., u. E. Bock: Die Darstellung reiner Thorium- und Cer-Verbindungen durch Ausschütteln wäßriger Nitratlösung mit organischen Lösungsmitteln. Z. anorg. allg. Chem. **263**, 146 (1950).

8. Born, H. J., u. U. Drehmann: Über die Gewinnung von radioaktivem Kupfer in gewichtsloser Form. Naturwiss. **32**, 159 (1945).
9. Boyd, G. E., J. W. Cobble and S. Wexler: Recoil Reactions with High Intensity Slow Neutron Sources. I. The Szilard-Chalmers Enrichment of 35.9 h. ^{82}Br. J. Amer. chem. Soc. **74**, 237 (1952).
10. Broido, A.: Applications of Thenoyl Trifluoroacetone (TTA), Extraction to Purification of Scandium and Preparation of ^{45}Ca. U.S. Atomic Energy Commiss. Rep., AECD. 2616 (July 29th, 1947).
11. Collie, C. H.: The Decay Constant of Uranium II. Proc. Roy. Soc. [London] A **131**, 541 (1931).
12. Connick, R. E., and W. H. McVey: The Aqueous Chemistry of Zirconium. J. Amer. chem. Soc. **71**, 3182 (1949).
13. Crowley, J. F., J. G. Hamilton and K. G. Scott: Metabolism of Carrier-free Radioberyllium in the Rat. J. biol. Chemistry **177**, 975 (1949).
14. Cunningham, J. G., R. Mercer, M. Sizeland, J. Eakin and H. H. Willis: Rapid Separation of Rare-Earth Fission Products by Cation-Exchange, Using Lactic Acid Eluant. J. inorg. and nuclear Chem. **1**, 163 (1955).
15. Dodson, R. W., G. J. Formey and E. H. Swift: The Extraction of Ferric Chloride from Hydrochloric Acid Solutions by Isopropyl Ether. J. Amer. chem. Soc. **58**, 2573 (1936).
16. Drehmann, U.: Über die Abtrennung und Anreicherung des künstlichen radioaktiven Natriumisotops $^{24}_{11}$Na. Naturwiss. **33**, 24 (1946).
17. Duval, J. F., and M. H. Kurbatov: Separation of Carrier-free Scandium from a Calcium Target. J. Amer. chem. Soc. **75**, 2246 (1953).
18. Elson, R., S. W. Mason, D. F. Peppard, P. A. Sellars and M. H. Studier: Isolation of Protoactinium from a New Source. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4974 (1951).
19. Evans, C. C., and J. Stevenson: Production of Radioactive Iodine. Brit. Pat. Specific. 27780/54 (1954).
20. — — Production of Radioactive Phosphorus. Brit. Pat. Specific. 27760/54 (1954).
21. Finkle, B., and W. E. Cohn: Preparation of Carrier-free Iodine ^{131}Cs 10-day Tracer. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser. Div. IV, Vol. 9B, Paper 287. New York: McGraw-Hill 1951.
22. Freiling, E. C., and R. J. Bunney: Ion Exchange as a Separation Method. VII. Near Optimum Conditions for the Separation of Fission Product Rare-Earths with Lactic Acid Eluant at 87° C. J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1021 (1954).
23. Garrison, W. M., and J. G. Hamilton: The Production and Isolation of Carrier-free Radioisotopes. Chem. Rev. **49**, 237 (1951).
24. Gale, J. D., W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. IX. Preparation and Isolation of $Re^{183,184}$ from Tantalum. J. chem. Physics **18**, 995 (1950).
25. — — — Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. XI. Preparation and Isolation of ^{185}Os and ^{183,184}Re from Tungsten. J. chem. Physics **18**, 1419 (1950).
26. — — — Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. XIV. Preparation and Isolation of $Bi^{204,206}$ from Lead. J. chem. Physics **19**, 256 (1951).
27. — — — Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. XVIII. Preparation and Isolation of Cr^{51} from Vanadium. J. chem. Physics **19**, 1217 (1951).
28. — H. R. Haymond, W. M. Garrison and J. G. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. XVI. Preparation and Isolation of Pd^{103} from Rhodium. J. chem. Physics **19**, 660 (1951).

29. Glendenin, L. E.: Preparation of Carrier-free Tellurium by Use of Selenium Carrier. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 275. New York: McGraw-Hill 1951.
30. —, and H. Gest: Preparation of Niobium Tracer by Co-Separation with Manganese Dioxide. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 254. New York: McGraw-Hill 1951.
31. —, and C. M. Nelson: Preparation of Carrier-free Caesium Tracer by Use of Ammonium Carrier. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 285. New York: McGraw-Hill 1951.
32. — E. P. Steinberg, M. G. Inghram and D. C. Hess: Nuclear Structure in Fission. Physic. Rev. **84**, 860 (1951).
33. Godlewski, T.: Some Radioactive Properties of Uranium. Philos. Mag. **10**, 45 (1905).
34. Govaerts, J.: Une nouvelle méthode de séparation des radiéléments artificiels. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **9**, 38 (1940).
35. Graham, D. C., and G. T. Seaborg: The Distribution of Minute Amounts of Material between Liquid Phases. J. Amer. chem. Soc. **60**, 2524 (1938).
36. Gray, P. R., and S. G. Thompson: Chemistry Division, University of California, Quart. Rep. (Sept.-Nov. 1952). U. S. Atomic Energy Commiss. Doc. UCRL. 2069 (Dec. 31st, 1952).
37. Grummitt, W. E., and G. Wilkinson: Chemical Separation of Fission Products. Nucleonics **9**, (3), 52 (1951).
38. Gueron, J., and L. Yaffe: Formation of Uranium Hydride. Nature **160**, 575 (1947).
39. Hahn, O.: Applied Radiochemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell Univ. Press 1936.
40. Harbottle, G., and A. G. Maddock: The Preparation of Chromium 51 of High Specific Activity. J. chem. Physics **21**, 1696 (1953).
41. Haymond, H. R., and R. D. Maxwell, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. VIII. Preparation and Isolation of ^{64,67}Cu from Zinc. J. chem. Physics **18**, 901 (1950).
42. — J. Z. Bowers, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. X. Preparation and Isolation of ^{27}Mg from Aluminium. J. chem. Physics **18**, 1119 (1950).
43. — W. M. Garrison and J. G. Hamilton: quoted in ref. (23).
44. — — — Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. XII. Preparation and Isolation of Be^7 from Lithium. J. chem. Physics **18**, 1685 (1950).
45. — K. H. Larson, R. D. Maxwell, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. VI. Preparation and isolation of ^{105,106,111}Ag from Palladium. J. chem. Physics **18**, 391 (1950).
46. — R. D. Maxwell, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. VII. Preparation and Isolation of ^{48}V from Titanium. J. chem. Physics **18**, 756 (1950).
47. Hicks, H. G., R. S. Gilbert, P. C. Stevenson and W. H. Hutchin: The Qualitative Anionic Behaviour of a Number of Metals with an Anion Exchange Resin. U. S. Atomic Energy Commiss., Doc. LRL. 65 (Dec. 1953).
48. Huffman, F. H., and R. L. Oswalt: A Rare-Earth Separation by Anion Exchange. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3323 (1950).
49. Hyde, E., M. H. Studier, H. H. Hopkins jr. and A. Ghiorso: A New Isotope of Protoactinium, Pa^{229}. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 14B. The Transuranium Elements. Paper 19.17. New York: McGraw-Hill 1949.
50. Inghram, M., R. J. Hayden and D. C. Hess: ^{235}U Fission Yields in the Rare-Earths Region. Physic. Rev. **79**, 271 (1950).

51. IRVINE jr., J. W., and E. T. CLARKE: Cyclotron Targets, Preparation and Radiochemical Separation. III. ^{22}Na. J. chem. Physics **16**, 686 (1948).
52. JAMES, R. A., and W. P. BRYAN: The Use of Thenoyltrifluoroacetone in Ion Exchange Separations. J. Amer. chem. Soc. **76**, 1982 (1954).
53. KAHN, H., A. J. FRIEDMAN and C. G. SCHULTZ: Distillation of "Carrier-free" Iodine 131 Activity. Nucleonics **12** (7), 72 (1954).
54. KAMEN, M. D.: Production and Isotopic Assignment of Longlived Radioactive Sulphur. Physic. Rev. **60**, 537 (1941).
55. — Radioactive Tracers in Biology, p. 231. New York: Academic Press 1947.
56. KARRAKER, D. G., and D. H. TEMPLETON: Polonium Isotopes Produced with High Energy Particles. Physic. Rev. **81**, 510 (1951).
57. KENNY, A. W., W. R. E. MATON and W. T. SPRAGG: Preparation of Carrier-free Iron 59. Nature **165**, 483 (1950).
58. —, and W. T. SPRAGG: Preparation of Carrier-free ^{32}P from Pile Irradiated Sulphur. J. chem. Soc. [London] **1949**, S 326.
59. — — The Extraction of Carrier-free ^{131}I from Pile Irradiated Tellurium. J. chem. Soc. [London] **1949**, S 323.
60. KHYM, J. X., P. C. TOMPKINS and W. E. COHN: Ca^{45} Production from Scandium in the Pile. Radiation Characteristics of Preparation in Carrier-free Form. U. S. Atomic Energy Commiss. Doc., MDDC. 1214 (Aug. 1947).
61. KRAUSE, K. A., and G. E. MOORE: Anion Exchange Studies. I. Separation of Zirconium and Niobium in HCl—HF Mixtures. J. Amer. chem. Soc. **73**, 9 (1951).
62. — — Anion Exchange Studies. III. Protactinium in Some HCl—HF Mixtures: Separation of Niobium, Tantalum, and Protactinium. J. Amer. chem. Soc. **73**, 2900 (1951).
63. — — Anion Exchange Studies. VI. The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid. J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953).
64. —, and F. NELSON: Anion Exchange Studies. X. Ion Exchange on Concentrated Electrolytes. Gold (III) in Hydrochloric Acid Solutions. J. Amer. chem. Soc. **76**, 984 (1954).
65. — — and G. S. SMITH: Anion Exchange Studies. IX. Adsorbability of a Number of Metals in Hydrochloric Acid Solutions. J. physic. and Colloid Chem. **58**, 11 (1954).
66. KURBATOV, J. D., and M. H. KURBATOV: Isolation of Radioactive Yttrium and Some of its Properties in Minute Concentrations. J. physic. Chem. **46**, 441 (1942).
67. LANZ jr., H., and J. G. HAMILTON: Comparative Metabolism and Distribution of Carrier-free Radioarsine (As^{74}). U. S. Atomic Energy Commiss. Doc., MDDC. 1596 (Jan. 1948).
68. LAURENT, H., et P. SIMONNEN: Preparation de ^{76}As par Effet Szilard a partir d'Acide cacodylique. J. Physique Radium **14**, 294 (1953).
69. LEVY, M., A. S. KESTON and S. UDENFIELD: The Separation of Iodine 131 from Tellurium. J. Amer. chem. Soc. **70**, 2289 (1948).
70. LINDNER, R.: Über chromatographische Adsorption radioaktiver Atomarten. (Radiometrische Absorptionsanalyse.) Z. physik. Chem. **194**, 51 (1944).
71. — Adsorptionstrennung der Ceriterden, im besonderen ihrer bei der Kernspaltung entstehenden Isotope. Z. Naturforsch. **2a**, 329 (1947).
72. MADDOCK, A. G., and G. L. MILES: The Separation of Protoactinium. J. chem. Soc. [London] **1949**, S 253.
73. —, and L. H. STEIN: The Solvent Extraction of Protoactinium. J. chem. Soc. [London] **1949**, S 258.

74. Maxwell, R. D., J. D. Gale, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radioisotopes from Cyclotron Targets. IV. Preparation and Isolation of ^{54}Mn and $^{56,57,58}Co$. J. chem. Physics **17**, 1340 (1949).
75.— H. R. Haymond, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: Carrier-free Radio isotopes from Cyclotron Targets. I. Preparation and Isolation of ^{113}Sn and ^{114}In from Cadmium. J. chem. Physics **17**, 1005 (1949).
76. Mayer, S. W., and E. C. Freilung: Ion Exchange as a Separation Method. VI. Column Studies of the Relative Efficiencies of Various Complexing Agents for the Separation of Lighter Rare-Earths. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5647 (1953).
77. Mayneord, W. V.: The Radiography of the Human Body with Radioactive Isotopes. Brit. J. Radiol. **25**, 517 (1952).
78. McKay, H. A. C., and A. R. Mathieson: The Partition of Uranyl Nitrate between Water and Organic Solvents. Part I. The State of the Uranyl Nitrate in the Organic Phase. Part II. The Partition Data and their Interpretation (E. Glueckauf and I. Jenkins). Trans. Faraday Soc. **47**, 428, 431 (1951); **48**, 997, 1099 (1952); **50**, 107 (1954).
79. McNamara, I., C. B. Collins and H. G. Thode: The Fission Yield of ^{133}Xe and Fine Structure in the Mass Yield Curve. Physic. Rev. **78**, 129 (1950).
80. Misciatelli, P.: Sistema nitrato di uranile-etere-acqua fra o° c 20°. Gazz. chim. ital. **60**, 841 (1930).
81. Myers, R. J., D. E. Mitzler and E. K. Swift: The Distribution of Ferric Iron between Hydrochloric Acid and Isopropyl Ether Solutions. I. The Compound Extracted and the Extraction at Constant Acid Concentration. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3767 (1950).
82. Nachtrieb, N. H., and J. G. Conway: The Extraction of Ferric Chloride by Isopropyl Ether. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3547 (1948).
83. Norris, L. D., and A. B. Snell: ^{14}C Production from NH_4NO_3 Solution in the Chain Reacting Pile. Science **105**, 265 (1947).
84. — — Radioactive Carbon of High Specific Activity. Physic. Rev. **73**, 254 (1948).
85. Norstrom, A., and L. G. Sillen: The Partition of Uranyl Nitrate between Diethyl Ether and Aqueous Nitric Acid. Svensk. Kem. Tidskr. **60**, 227 (1948).
86. Overstreet, R., and L. Jacobson: Note on the Preparation of Carrier-free Caesium Tracer. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 286. New York: McGraw-Hill 1951.
87. — — K. Scott and J. G. Hamilton: Preparation of Carrier-free Strontium Tracer from Deuteron Bombarded Rubidium. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 241. New York: McGraw-Hill 1951.
88. — — and J. G. Hamilton: The Metabolism of Carrier-free Fission Products in the Rat. U. S. Atomic Energy Commiss. Doc., MDDC. 1275 (1946).
89. — — and P. R. Stout: Evidence for a New Isotope of Potassium. Physic. Rev. **75**, 231 (1949).
90. Paneth, F.: Radio-Elements as Indicators. New York: McGraw-Hill 1928.
91. Parker, S. W., J. Reed and J. W. Ruck: Isolation of Milligram Amounts of Element 43 from Uranium Fission. U. S. Atomic Energy Commiss. Doc., AECD. 2043 (June 1948).
92. Peppard, D. F., J. P. Faris, P. R. Gray and G. W. Mason: Studies of the Solvent Extraction Behaviour of the Transition Elements. I. Order and Degree of Fractionation of the Rare-Earths. J. physic. Chem. **57**, 294 (1953).
93. — G. W. Mason, P. R. Gray and J. F. Mech: Occurrence of the $(4n+1)$ Series in Nature. J. Amer. chem. Soc. **74**, 6081 (1952).

94. PEPPARD D.F., P.R. GRAY and M.M. MARKUS: Actinide-Ion Analogy as Exemplified by Solvent Extraction Behaviour. J. Amer. chem. Soc. **75**, 6063 (1953).
95. PERLMAN, I., M. E. MORTON and I. CHAIKOFF: Radioactive Iodine as an Indicator of the Metabolism of Iodine. I. Turnover of Iodine in the Tissues of the Normal Animal with Particular Reference to the Thyroid. J. biol. Chemistry **139**, 433 (1941).
96. — — — Radioactive Iodine as an Indicator of the Metabolism of Iodine. IV. The Distribution of Labelled Thyroxine and Duoclotyrsine in Liver, Muscle, and Small Intestine. Endocrinology **30**, 487 (1942).
97. REID, A. F.: Multi-stage Ion Exchange System for the Fractionation of Solutes. Radium-Barium Fractionation. Ind. Engng. Chem. **40**, 76 (1948).
98. REYNOLDS, J. H.: A Mass Spectrometric Investigation of Branching in ^{64}Cu, ^{80}Br, ^{82}Br, and ^{128}I. Physic. Rev. **79**, 789 (1950).
99. RICHTER, H. G., and J. IRVINE jr.: Solvent Extraction Studies. Mass. Inst. of Technol. Laboratory of Nuclear Sci. and Engng. Progr. Rep. (July 1st, 1950).
100. RUBEN, S., and M. D. KAMEN: Longlived Radioactive Carbon: C^{14}. Physic. Rev. **59**, 349 (1941).
101. SCHERRER, J. A.: Distillation and Separation of Arsenic, Antimony, and Tin. J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 253 (1936).
102. SCHULTS, M. O., and S. J. SIMMONS: Use of Radioactive Copper in the Study of Nutritional Anemia in Rats. J. biol. Chemistry **142**, 97 (1942).
103. SCHWEITZER, G. K., and W. M. JACKSON: Studies in Low Concentration Chemistry. I. The Radiocolloidal Properties of Lanthanum 140. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4178 (1952).
104. — — Low Concentration Chemistry. VII. Investigations on the Rôle of Adsorption in Radiocolloid Formation. J. Amer. chem. Soc. **76**, 941 (1954).
105. —, and J. W. NEHLS: Studies in Low Concentration Chemistry. II. The Radiocolloidal Properties of Silver 111. J. Amer. chem. Soc. **74**, 6186 (1952).
106. — — Studies in Low Concentration Chemistry. IV. The Radiocolloidal Properties of Beryllium. J. Amer. chem. Soc. **75**, 4354 (1953).
107. SEGRE, E., K. R. MACKENZIE and S. R. CORSON: Some Chemical Properties of Element 85. Physic. Rev. **57**, 1087 (1940).
108. SODDY, F., and A. S. RUSSELL: The Gamma Rays of Uranium and Radium. Philos. Mag. **18**, 620 (1909).
109. SPEDDING, F. H., E. J. FULMER, T. A. BUTLER, E. M. GLADROW, M. GOBUSH, P. E. PORTER, J. E. POWELL and J. M. WRIGHT: The Separation of Rare-Earths by Ion Exchange. III. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2812 (1947). IV. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2349 (1950).
110. — — — — — — — — and E. J. WHEELRIGHT: The Separation of Adjacent Rare-Earths with Ethylenediamine-tetracetic Acid by Elution from an Ion Exchange Resin. J. Amer. chem. Soc. **76**, 612 (1954).
111. — — — — — — — — The Use of Copper as the Returning Ion in the Elution of Rare-Earths with Ammonium Ethylenediamine Tetraacetate Solutions. J. Amer. chem. Soc. **76**, 2557 (1954).
112. — A. S. NEWTON, J. C. WARF, O. JOHNSON, R. W. NOTTORF and A. DANNE: Uranium Hydride. Nucleonics **4** (1) 4; (2) 17; (3) 43 (1949).
113. STOUT, P. R., and W. R. MEAGHER: Studies of the Molybdenum Nutrition of Plants with Radioactive Molybdenum. Science **108**, 471 (1948).
114. STREET, K., and G. T. SEABORG: Separation of Americium and Curium from the Rare-Earth Elements. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2790 (1950).

115. Street K., S. G. Thompson and G. T. Seaborg: Chemical Properties of Californium. J. Amer. chem. Soc. **72**, 4832 (1950).
116. Sugarman, N.: Characteristics of the Fission Product, Caesium 135. Physic. Rev. **75**, 1473 (1949).
117. Taketatsu, T.: Extraction of Metal Chlorides, especially Ferric Chloride, by Amylacetate. J. chem. Soc. Japan pure Chem. Sect. [Nippon kagaku Zassi] **74**, 82 (1953).
118. Taugbøhl, K., and K. Samsahl: A New Method for Production of Iodine 131. Joint Establishment for Nuclear Energy. Norway: Jener 34 (1954).
119. Templeton, C. C., and A. F. Hall: The Solubility of Thorium Nitrate Tetrahydrate in Organic Solvents at 25° C. J. physic. Colloid Chem. **51**, 1441 (1947).
120. — — On the Solubility of Thorium Nitrate Tetrahydrate and Uranyl Nitrate Hexahydrate in Organic Solvents. Canad. J. Res. B **28**, 156 (1950).
121. Thode, H. G., and R. L. Graham: Mass. Spectrometer Investigation of the Isotopes of Xenon and Krypton Resulting from the Fission of ^{235}U with Thermal Neutrons. Canad. J. Res. A **25**, 1 (1947).
122. Thompson, S. G., B. B. Cunningham and G. T. Seaborg: Chemical Properties of Berkelium. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2798 (1950).
123. — B. G. Harvey, E. R. Chopping and G. T. Seaborg: Chemical Properties of Elements 99 and 100. J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6229 (1954).
124. Tompkins, E. R.: Separation of Radium from Barium by the Use of an Ion-Exchange Column Procedure. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3520 (1948).
125. Tompkins, P. C., L. Wish and J. X. Khym: Some Unit Operations for Preparation of Carrier-free Strontium. U. S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 239. New York: McGraw-Hill 1951.
126. — A. Broids, G. W. Parker, E. R. Tompkins, W. E. Cohn, W. Kisieloski and R. D. Finkle: Procedure for Separation of Carrier-free Strontium and High Specific Activity Barium from Uranyl Nitrate by Means of Lead Sulphate. U.S. Nat. Nuclear Energy Ser., Vol. 9B, Paper 240. New York: McGraw-Hill 1951.
127. Vermeulian, T., and M. K. Hiesten: Ion-Exchange Chromatography of Trace Components. Ind. Engng. Chem. **44**, 636 (1952).
128. Vickery, R. C.: Ion-Exchange Elution Series. Nature **170**, 665 (1952).
129. — Separation of the Lanthanons by Ion-Exchange. A Comparison of Eluants. J. chem. Soc. [London] **1952**, 4357.
130. Wahl, A. C., and N. A. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. New York: John Wiley 1951.
131. Warner, R. K.: Distribution of Uranylnitrate between Organic Solvents and Water. Austral. J. appl. Sci. **3**, 156 (1952).
132. Wiles, D. R., B. W. Smith, R. Horsley and H. G. Thode: Fission Yields of the Stable and Longlived Isotopes of Caesium, Rubidium, and Strontium, and Nuclear Shell Structure. Canad. J. Physics **31**, 419 (1953).
133. Wilk, M. B.: Preparation and Extraction of S^{35}. Canad. J. Res. B **27**, 475 (1949).
134. Williams, C., and F. T. Miles: Liquid Metal Fuel Reactors Systems for Power. Nucleonics **12**, (7), 11 (1954).
135. Williams, R. R.: The Szilard-Chalmers Reaction in the Chain Reacting Pile. J. physic. Colloid Chem. **52**, 603 (1948).
136. Wish, L., E. C. Freiling and R. Bunney: Ion-Exchange as a Separation Method. VIII. Relative Elution Position of Lanthanide and Actinide Elements with Lactic Acid Eluant at 87° C. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3444 (1954).

137. YAFFE, L.: Solubility of Uranyl Nitrate Hexahydrate and Thorium Nitrate Tetrahydrate in Organic Solvents at 20° C. Canad. J. Res. B **27**, 638 (1949).
138. YANKWICH, P.: Chemical Forms Assumed by ^{14}C produced by Neutron Irradiation of Nitrogenous Substances. J. chem. Physics **15**, 374 (1947).
139. — G. K. ROLLEFSON and T. H. NORRIS: Chemical Forms Assumed by ^{14}C Produced by Neutron Irradiation of Beryllium Nitride. J. chem. Physics **14**, 131 (1946).
140. —, and J. D. VAUGHAN: Chemical Forms Assumed by C^{14} produced by Pile Neutron Irradiation of Ammonium Bromide: Target Dissolved in Water. J. Amer. chem. Soc. **76**, 5851 (1954).
141. The Separation of Rare-Earths, Fission Product, and other Metal Ions and Anions by Adsorption on Ion-Exchange Resins. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2769—2881 (1947) (15 papers).

(Completed in April 1955.)

Dr. G. B. COOK and Dr. HENRY SELIGMAN,
Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks./Great Britain.

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 3, S. 430—502 (1955).

Kleine Kohlenstoffringe.

Von

EMANUEL VOGEL.

Mit 4 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 431
B. Bildungsweisen kleiner Kohlenstoffringe 431
I. Cyclopropanverbindungen 431
1. Cyclopropankohlenwasserstoffe (Enthalogenierung von 1.3-Dibromiden) 431
2. Einfache Cyclopropanderivate 433
3. Cyclopropen und Derivate 435
4. Intramolekulare Dehydrohalogenierung von γ-Halogen-Ketonen, -Estern und -Nitrilen 436
5. Pyrolyse von Pyrazolinen 437
6. Addition von Carbenen an aliphatische und aromatische Doppelbindungen 438
7. Kondensation von 1.4-Dibrombuten-2 und 1.4-Dibromcyclopenten-2 mit Natriummalonester (Vinylcyclopropanderivate) 441
8. Nortricyclenverbindungen 442
9. Sonstige Bildungsweisen des Cyclopropanrings 444
II. Cyclobutanverbindungen 445
1. Cyclobutan und dessen einfache Derivate 445
2. Ungesättigte Cyclobutanderivate 447
3. Dimerisation von Äthylenverbindungen mit aktivierten Doppelbindungen unter Vierringbildung 449
a) Olefine, 1.3-Diene und Vinylverbindungen 449
b) Ketene 451
c) α.β-Ungesättigte Carbonylverbindungen 454
d) Allene 454
e) Fluorolefine 455
4. Enthalogenierung von Bromiden mit Neopentylstruktur zu Cyclobutankohlenwasserstoffen 462
5. Cyclobutanderivate aus Cyclooctatetraen 464
6. Acyloinkondensation von 1.2-Dicarbonsäureestern zu Cyclobutanolonen 466
III. Ringerweiterungen und Ringverengungen 467
C. Allgemeine Eigenschaften von kleinen Kohlenstoffringen 472
1. Chemisches und spektroskopisches Verhalten 472
2. Die molekulare Struktur 475
3. Zusammenhänge zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cycloalkylderivaten und Ringgröße 478
a) Elektrische Eigenschaften 478
b) Solvolytische Reaktionsfähigkeit 479
4. Gegenseitige Umwandlungen von Cyclobutyl-, Cyclopropylmethyl- und Homoallylverbindungen 483
Literatur 490

A. Einleitung.

Die lange Zeit nur wenig systematisch studierte Chemie der kleinen Kohlenstoffringe (3- und 4-Ring) wurde in den letzten Jahren um eine ungewöhnlich große Anzahl von Arbeiten bereichert. Eine ausführliche Darstellung der präparativen und theoretischen Entwicklung auf diesem Gebiet erscheint daher berechtigt und wünschenswert, zumal bisher außer in RODD's „Chemistry of Carbon Compounds" (*154*) keine neueren Zusammenfassungen hierüber vorliegen.

Die besonderen Bindungsverhältnisse in den kleinen Ringen haben zur Folge, daß zahlreiche Reaktionen, die bei gewöhnlichen Ringen (5,6- und 7-Ring) normal verlaufen, im Cyclopropan- und Cyclobutansystem mit Strukturveränderungen verbunden sind. Manche Abkömmlinge des schon lange bekannten Cyclopropans (FREUND) und Cyclobutans (WILLSTÄTTER) sind daher oft nur bei Anwendung spezieller präparativer Methoden erhältlich. Selbst so einfache Derivate wie Cyclopropanol, Cyclopropylbromid, Cyclobutylchlorid und -bromid wurden erst in jüngster Zeit einwandfrei dargestellt. Viele weitere bisher unbekannte oder nur schwer zugängliche Drei- und Vierringverbindungen lassen sich nunmehr durch neue oder verbesserte Synthesen verhältnismäßig leicht gewinnen. Eine große Mannigfaltigkeit neuartiger Cyclobutanderivate wurde durch die erst vor kurzem entdeckte thermische Dimerisation von Fluorolefinen erschlossen.

In mehreren Naturstoffen, besonders aus der Klasse der Triterpene und Sesquiterpene, konnte die Anwesenheit eines Cyclopropanringes nachgewiesen werden. Die natürlich vorkommende Sterulensäure wurde als ein Cyclopropenderivat erkannt.

Mit Hilfe physikalischer und physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden konnten tiefere Einblicke in den Bindungszustand der kleinen Kohlenstoffringe gewonnen werden. Besonders eingehend wurde die molekulare und elektronische Struktur des Cyclopropans studiert. Untersuchungen über den Zusammenhang von Ringgröße und physikalischem und chemischem Verhalten von Cycloalkylverbindungen führten ebenfalls zu interessanten Ergebnissen.

Der vorliegende Bericht umfaßt hauptsächlich die im Laufe der vergangenen 10 Jahre veröffentlichten Arbeiten.

B. Bildungsweisen kleiner Kohlenstoffringe.

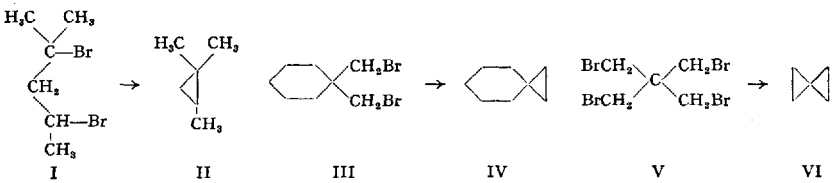
I. Cyclopropanverbindungen.

1. Cyclopropankohlenwasserstoffe (Enthalogenierung von 1.3-Dibromiden).

Die gebräuchlichste Synthese von Cyclopropan und dessen Alkylderivaten beruht auf der Einwirkung von Natrium (FREUND) oder Zinkstaub (GUSTAVSON) auf 1.3-Dihalogenverbindungen. Nach früheren

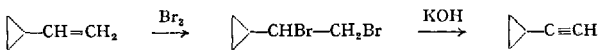
Erfahrungen vermindern sich die Ausbeuten, die bei diesem Ringschluß erzielt werden, wenn man von primären zu sekundären Dibromiden übergeht. Aus tertiären Dibromiden wurden unter den bisher üblichen Reaktionsbedingungen infolge Bromwasserstoffabspaltung nur olefinische Produkte erhalten. Diese Schwierigkeiten konnten neuerdings durch mildere Cyclisierungsmethoden überwunden werden (*21*), (*118*).

BARTLESON, BURK und LANKELMA (*118*) enthalogenierten 2.4-Dibrom-2-methylpentan (I) (sekundär-tertiär) sowie 3-Methyl-2.4-dibromhexan (sekundär-sekundär) bei 0° mit Zink in wäßrigem Propanol und gewannen auf diese Weise 1.1.2-Trimethylcyclopropan (II) bzw. 1.2-Dimethyl-3-äthylcyclopropan in vorzüglichen Ausbeuten. Die Struktur der Nebenprodukte, die bei der Umsetzung von (I) mit Zink außerdem anfallen, konnte von KELSO, DERFER, GREENLEE und BOORD aufgeklärt werden (*21*). Das sehr interessante Spiropentan (VI) wurde erstmals von MURRAY und STEVENSON (*137*), (*138*) aus den Reaktionsprodukten der Reduktion von Pentaerythrittetrabromid (V) mit Zink in geschmolzenem Acetamid isoliert. Inzwischen wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs eingehend untersucht (*201*), (*206*), (*219*). SHORTRIDGE, CRAIG, GREENLEE, DERFER und BOORD (*22*) synthetisierten nach der modifizierten Methode von GUSTAVSON die Kohlenwasserstoffe Spiro(2.5)octan (IV) und 4-Methyl-spiro-(2.5)octan.



I II III IV V VI

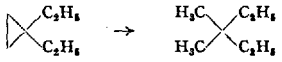
Eine Reihe von Alkenylcyclopropanen wurde durch Dehydratisierung von Cyclopropylcarbinolen, die über das verhältnismäßig leicht zugängliche Cyclopropylmethylketon erhältlich sind, dargestellt. Vinylcyclopropan, der einfachste Vertreter dieser Alkenylcyclopropane, entsteht aus Methylcyclopropylcarbinol (*209*), (*217*) sowohl beim Erhitzen mit katalytischen Mengen von Schwefelsäure (*19*) als auch bei der Destillation des Carbinols über Aluminiumoxyd (*212*). SLOBODIN und SCHOCHOR (*220*) wandelten Vinylcyclopropan über sein normales Dibromid in Cyclopropylacetylen um.



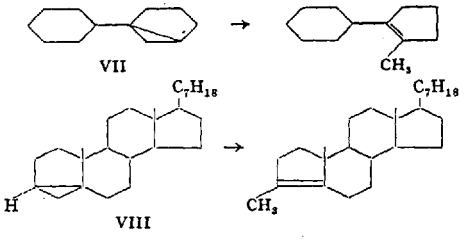
Zahlreiche weitere Alkenylcyclopropane wurden von SLABEY und Mitarbeitern beschrieben (*208*), (*211*), (*214*).

Die katalytische Hydrierung des Vinylcyclopropans mit Platin führt zu einem Gemisch von Äthylcyclopropan und n-Pentan. Da ein Cyclopropanring unter den angewandten Hydrierungsbedingungen normalerweise nicht aufgespalten wird, deutet die Bildung von n-Pentan auf eine Konjugation von Doppelbindung und Dreiring hin (*19*). Dieselben Beobachtungen wurden auch bei der Hydrierung des Isopropenylcyclopropans mit Platin gemacht (*20*). SLABEY, WISE und GIBBONS (*208*) fanden aber, daß Isopropenylcyclopropan bei Verwendung von Kupfer-Chromit-Katalysatoren ausschließlich zu Isopropylcyclopropan hydriert wird.

Die Stabilität des Cyclopropanrings wird stark beeinflußt durch die Natur und Stellung von substituierenden Gruppen. WHITMORE (*254*) und FUSON (*90*) geben an, daß in alkylsubstituierten Cyclopropankohlenwasserstoffen der Dreiring gewöhnlich leichter geöffnet wird als im Cyclopropan selbst. Diese Erfahrung gilt jedoch nicht für die hydrierende Spaltung des Dreirings. Während Cyclopropan bereits bei 80° über Nickelkatalysatoren hydriert wird, sind für die Alkylcyclopropane wesentlich höhere Temperaturen (150 bis 200°) erforderlich. Bei Spiro(2.*x*)alkanen und gem-disubstituierten Cyclopropanen verläuft die Hydrierung fast einheitlich so, daß die dem gem-substituierten Kohlenstoffatom gegenüberliegende Ringbindung gespalten wird (*22*), (*206*).



Cyclopropan isomerisiert sich bei Temperaturen von 400 bis 500° hauptsächlich zu Propylen. Bei Gegenwart von Katalysatoren lagert es sich bereits bei 100 bis 200° um. Nach CORNER und PEASE (*61*) wird die homogene Isomerisierung des Cyclopropans durch die Bildung von Trimethylendiradikalen eingeleitet. Die bekannte säure-katalysierte Isomerisierung von Cyclopropanen in Olefine wurde neuerdings von LABER (*114*) beim 1-Cyclohexyl-bicyclo(0.1.3)hexan (VII) und von SCHMID und KÄGI (*195*) im Falle des Isocholestens (VIII) beobachtet.

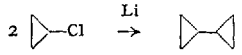


VII VIII

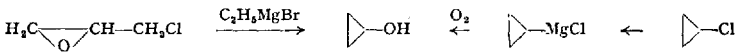
2. Einfache Cyclopropanderivate.

Die Synthesen der meisten einfachen Cyclopropanderivate konnten im Laufe der letzten Jahre verbessert werden. Cyclopropanol, Cyclopropylbromid und Nitrocyclopropan wurden erstmals dargestellt.

Cyclopropan wird durch Chlor hauptsächlich substituiert. Nach Arbeiten von ROBERTS und DIRSTINE (*169*) und von STEVENS (*239*) erfolgt die Chlorierung des Kohlenwasserstoffs am besten auf photochemischem Wege. Das primär gebildete Cyclopropylchlorid wird sehr leicht weiter substituiert und kann nur bei Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen gefaßt werden. Als Hauptreaktionsprodukt der Photochlorierung entsteht ein Gemisch von 1.1- und 1.2-Dichlorcyclopropanen, in welchem das 1.1-Isomere der überwiegende Bestandteil ist (*239*). SPINRAD (*236*) ermittelte für das 1.2-Dichlorcyclopropan aus Dipolmomentmessungen die dl-Konfiguration. 1.1-Dichlorcyclopropan reagiert mit überschüssigem Chlor vornehmlich unter Addition. Fortschreitende Substitution zu 1.1.2-Trichlorcyclopropan und 1.1.2.2-Tetrachlorcyclopropan findet nur in geringem Maße statt. Cyclopropylchlorid lagert sich bei höherer Temperatur in Allylchlorid um. Das auf thermischem Wege gewonnene Cyclopropylchlorid enthält daher beträchtliche Mengen an Allylchlorid. Bei der Reaktion von Cyclopropylchlorid mit Lithium in Äther konnte von SLABEY (*213*) neben anderen Produkten Dicyclopropyl isoliert werden.



Cyclopropylbromid wurde von ROBERTS und CHAMBERS (*175*) durch HUNSDIECKER-Abbau des Silbersalzes der Cyclopropancarbonsäure dargestellt. Das Bromid gibt leicht eine GRIGNARD-Verbindung im Gegensatz zum Chlorid, das nur sehr träge mit Magnesium reagiert. COTTLE und Mitarbeiter (*62*), (*63*) fanden, daß Cyclopropanol eines der Reaktionsprodukte ist, die bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit Äthylmagnesiumbromid gebildet werden. Es gelang jedoch nicht den Alkohol in reinem Zustand zu gewinnen. Er konnte aber durch Derivate charakterisiert werden. Cyclopropanol isomerisiert sich beim Erhitzen zum Propionaldehyd. ROBERTS und CHAMBERS (*175*) bestätigten die Cyclopropanolstruktur der von COTTLE erhaltenen Verbindung durch eine unabhängige Synthese des Alkohols aus Cyclopropylmagnesiumchlorid durch Oxydation.



Die BECKMANN-Umlagerung des Cyclopropylmethylketoxims wurde zu einer brauchbaren Darstellungsmethode des Cyclopropylamins ausgebaut (*175*). Trans-1.2.3-Cyclopropantricarbonsäureäthylester liefert beim CURTIUS-Abbau 1.2.3-Cyclopropantriamin (*97*).

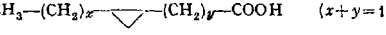
Nitrocyclopropan entsteht nach HASS und SHECHTER (*95*) bei der Nitrierung von Cyclopropan in der Gasphase bei 335 bis 390°. Die bislang unbekannte Verbindung konnte durch Reduktion zum Cyclo-

propylamin identifiziert werden. Besonders bemerkenswert ist die geringe Acidität des Nitrocyclopropans (vgl. S. 482). Es ist außerdem verhältnismäßig stabil gegenüber der Einwirkung von Oxydationsmitteln, Brom und Alkalien.

Über das Cyclopropanon (*121*) (vgl. S. 482) sind keine neueren Untersuchungen bekannt geworden.

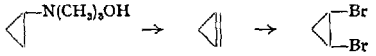
Cyclopropylformaldehyd wurde auf zwei neuen Wegen, nämlich durch Reduktion von Cyclopropylcyanid mit einem viertel Mol Lithiumaluminiumhydrid (*229*) und aus Cyclopropancarbonsäure nach der Methode von McFADYEN- STEVENS synthetisiert (*174*).

HOFMANN, LUCAS und SAX (*98*) isolierten aus Lactobacillus arabinosus eine C_{19}-Fettsäure mit Cyclopropanstruktur.

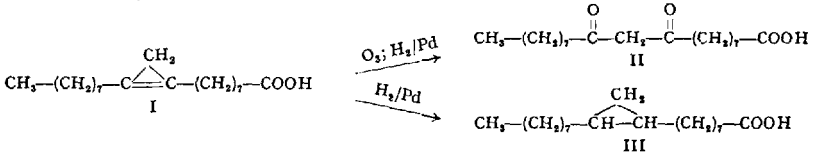


3. Cyclopropen und Derivate.

Die Synthese des Cyclopropens von DEMJANOW und DOJARENKO wurde von SCHLATTER (*194*) nachgearbeitet und bestätigt. In Übereinstimmung mit den Angaben der russischen Autoren reagiert Cyclopropen sehr heftig mit Brom zu 1.2-Dibromcyclopropan; seine Regenerierung aus dem Dibromid mit Zink in Alkohol konnte jedoch nicht reproduziert werden. Cyclopropen polymerisiert sich im Gegensatz zu seinen höheren Homologen sehr leicht. Die molekulare Struktur des Cyclopropens wurde von DUNITZ, FELDMAN und SCHOMAKER (*200*) mittels Elektronenbeugung bestimmt.

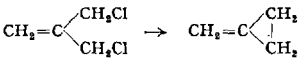


Ein natürlich vorkommendes Cyclopropenderivat ist die von NUNN (*140*) beschriebene Sterulensäure (I). Die Struktur dieser Verbindung stützt sich hauptsächlich auf ihre Ozonolyse zu der Diketosäure (II), die bei weiterer Oxydation in Pelargon- und Azelainsäure aufgespalten wird. Auch der Verlauf der Hydrierung von (I), der stufenweise erfolgt und zunächst zu der gesättigten Säure (III) führt, ist mit der angenommenen Cyclopropenstruktur zu vereinbaren. (I) neigt ebenfalls sehr zur Polymerisation.

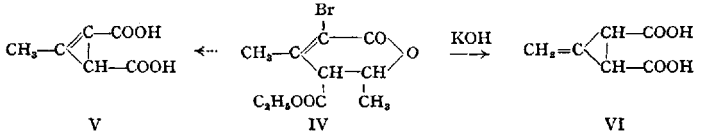


Methylencyclopropan, ein Cyclopropanabkömmling mit exocyclischer Doppelbindung, wurde kürzlich von GRAGSON, DERFER, GREENLEE und BOORD (*25*) aus den Reaktionsprodukten der Enthalogenierung

von 3-Chlor-(2-chlormethyl)-propen-1 mit Zink in Tetrahydrofuran isoliert. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs gründet sich vor allem auf sein Ultrarotspektrum. Chemische Methoden ergaben bisher keine eindeutigen Resultate. Das Ultrarotspektrum und die Molrefraktion des Methylencyclopropans zeigen eine Wechselwirkung von Doppelbindung und Dreiring an.



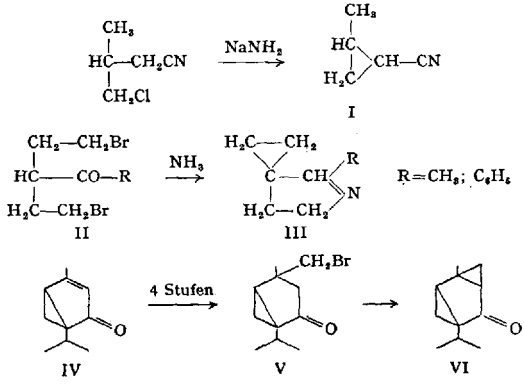
Die von FEIST bei der Einwirkung von Alkali auf 3-Brom-4.6-dimethyl-2-pyron-5-carbonsäureäthylester (IV) erhaltene Säure, welche früher als 1-Methylcyclopropen-2.3-dicarbonsäure (V) formuliert wurde, ist nach neueren Untersuchungen von ETTLINGER (*86*) die isomere 1-Methylencyclopropan-trans-2.3-dicarbonsäure (VI).



V IV VI

4. Intramolekulare Dehydrohalogenierung von γ-Halogen-Ketonen, -Estern und -Nitrilen.

Eine vielseitige Bildungsweise von Cyclopropanderivaten ist die intramolekulare Dehydrohalogenierung von Verbindungen, die in β-Stellung zu einer aktivierten Methylen- oder Methingruppe ein Halogenatom besitzen. CLOKE und Mitarbeiter (*47*), (*48*) synthetisierten auf diesem Wege 2-Methyl-cyclopropylcyanid (I) und 1-α-Naphthyl-cyclopropylcyanid.



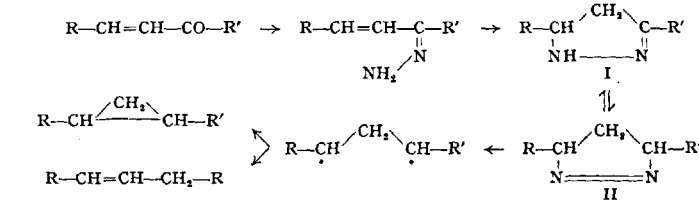
I II III IV V VI

3-Acyl-1.5-dibrompentane (II) gehen nach PRELOG, BAUER, COOKSON und WESTÖÖ (*148*) unter der Einwirkung von methanolischem Ammoniak leicht in spirocyclische Systeme (III) mit Cyclopropanstruktur über.

Ausgehend vom Umbellulon (IV) gelangte EASTMAN (*83*) über mehrere Zwischenstufen hinweg zu dem Bromketon (V), das beim Behandeln mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu dem gesättigten tricyclischen Keton (VI) cyclisiert wurde.

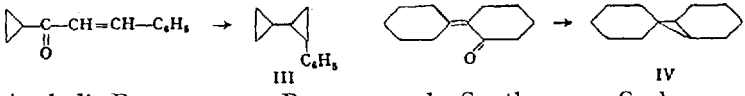
5. Pyrolyse von Pyrazolinen.

Ketone und Aldehyde können nach WOLFF-KISHNER mit Hilfe von Hydrazinderivaten bei Gegenwart basischer Katalysatoren zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden. $\alpha.\beta$-Ungesättigte Carbonylverbindungen verhalten sich unter diesen Reaktionsbedingungen meistens andersartig. Ihre Hydrazone cyclisieren sehr häufig zu Pyrazolinen, die bei der Pyrolyse in Cyclopropane und Stickstoff zerfallen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die so erhaltenen Cyclopropane gewöhnlich von Olefinen begleitet sind. Gewisse $\alpha.\beta$-ungesättigte Aldehyde und Ketone ergeben ausschließlich Olefine. Nach Beobachtungen von JEGER und Mitarbeitern (*101*) findet in diesen Fällen neben der Reduktion der Carbonylgruppe eine teilweise oder vollständige Verschiebung der $\alpha.\beta$-Doppelbindung statt. Für den Verlauf der WOLFF-KISHNER-Reduktion $\alpha.\beta$-ungesättigter Carbonylverbindungen wird heute folgender Mechanismus angenommen (*258*):



Die geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Reaktion ist die prototrope Umlagerung von (I) in (II). WILSON, TURNBULL und BEECH (*258*) wiesen nach, daß gerade solche Stoffe die Pyrolyse von Pyrazolinen katalysieren, die auch Umwandlungen prototroper Systeme zu erleichtern vermögen.

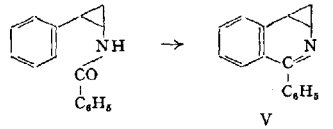
Neuerdings wurden durch WOLFF-KISHNER-Reduktion $\alpha.\beta$-ungesättigter Ketone die Cyclopropankohlenwasserstoffe 2-Phenyl-dicyclopropyl (III) (*228*), 1.1-Pentamethylen-bicyclo(0.1.4)heptan (IV) (*114*) sowie einige 1-Phenyl-2-alkylcyclopropane (*88*) dargestellt. Versuche Cyclopropylvinylketon auf diesem Wege in Dicyclopropyl zu verwandeln führten nicht zum Ziel (*235*).



III IV

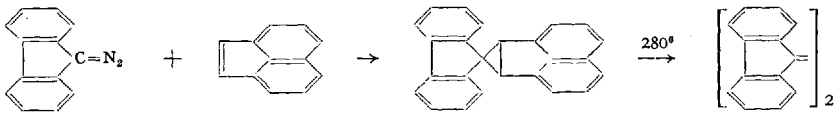
Auch die BUCHNER-VON PECHMANNsche Synthese von Cyclopropanen aus aktivierten Olefinen und aliphatischen Diazoverbindungen verläuft

über die thermisch instabilen Pyrazoline. DJAKONOW und Mitarbeiter (*76*) bis (*79*) gewannen nach dieser Methode durch Umsetzung von Allylverbindungen mit Diazoessigester und Diphenyldiazomethan eine Reihe neuer Cyclopropanderivate. Bei der Kondensation von Styrol mit Diazoessigester entstehen nach BURGER und YOST (*39*) zwei stereoisomere 2-Phenylcyclopropancarbonsäuren, welche durch CURTIUSschen Abbau in die entsprechenden Amine überführt werden konnten. Das Benzoylderivat des leichter zugänglichen Amins ließ sich zu einer Verbindung cyclisieren, für welche die Struktur (V) angenommen wird.



V

SCHÖNBERG, MUSTAFA und LATIF (*196*) beobachteten, daß bei der Einwirkung von Diazofluoren auf Acenaphtylen das spirocyclische System (VI) gebildet wird.



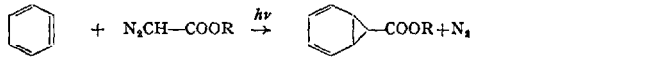
VI

6. Addition von Carbenen an aliphatische und aromatische Doppelbindungen.

In der neueren Literatur finden sich mehrere interessante Arbeiten über die Reaktion von aliphatischen Diazoverbindungen mit Äthylenderivaten und Aromaten. Besonders eingehend studiert wurden die Bildungsbedingungen der Norcaradiencarbonsäureester bei der Zersetzung von Diazoessigsäuremethyl- und äthylester in Benzol. Nach der alten thermischen Arbeitsweise von BUCHNER und CURTIUS werden keine reinen Präparate erhalten, da die Norcaradiencarbonsäureester bei den hohen Reaktionstemperaturen bereits weitgehend in die isomeren Cycloheptatriencarbonsäureester umgelagert werden. Die hierbei erzielte Ausbeute an Norcaradiencarbonsäureäthylester konnte neuerdings von GRUNDMANN und OTTMANN (*93*) auf das Vierfache gesteigert werden, indem bei der Reaktion jede Spur von Schwermetallen sorgfältig ausgeschlossen wurde.

SCHENCK und ZIEGLER (*191*), (*193*) fanden in der Photolyse von Diazoessigestern in Benzol und anderen aromatischen Verbindungen eine sehr elegante und milde Darstellungsmethode von Norcaradienderivaten.

Bei dieser Reaktion entsteht intermediär durch photolytischen Zerfall der Diazoessigester das sehr reaktionsfähige Carbalkoxycarben HCCOOR, welches sich direkt an eine Doppelbindung zu addieren vermag. Dieser Chemismus der Photolyse wird hauptsächlich durch kinetische Befunde gestützt.



Wie Tabelle 1 zeigt ist das photochemische Verfahren dem früheren thermischen weit überlegen.

Norcaradiencarbonsäuremethylester nimmt mit $Pd/BaSO_4$ zwei Mole Wasserstoff auf und liefert mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt. Bei der photosensibilisierten Autoxydation absorbieren die Norcaradienderivate rasch ein Mol Sauerstoff und bilden verhältnismäßig stabile Endoperoxyde (*192*). SIXMA und DETILLEUX (*204*) führten Norcaradiencarbonsäuremethylester, den sie nach der Vorschrift von SCHENCK gewannen, in das kristallisierte Dibromid über und regenerierten daraus mit Zink sehr reinen Ester.

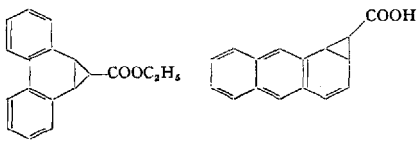
Tabelle 1. *Ausbeuten bei der thermischen und photochemischen Synthese von Norcaradiencarbonsäureestern in Proc. d. Th.*

Norcaradienverbindung aus	Thermisch			Photochemisch			
	Rohprodukt	Amid	Norcaradienverbindung[2]	Rohprodukt	Amid	MA-Addukt	Norcaradienverbindung[2]
Benzol . .	14[1]	33	4,6	30,0	81,0	86,0	25,8
Benzol . .	14	—	—	35,0	83,3	80,6	29,2
Toluol . .	30,5[1]	18	5,5	34,7	80,0	81,7	28,3
o-Xylol . .	Angaben fehlen			39,8	75,8	71,6	30,1
m-Xylol .	40—45[1]	Spur	Spur	31,4	60,7	Harz	19,0
p-Xylol . .	53—55	4	2,2	37,0	78,8	65,0	29,1
p-Cymol .	nicht beschrieben			39,9	5,2!	61,3	24,4
Indan . .	nicht beschrieben.			34,4	46,2	53,8	18,5
Tetralin. .	nicht beschrieben			36,1	72,8	74,4	26,8
C_6H_5Cl . .	nicht beschrieben			22,8	Harz	70,6	16,0

[1] Äthylester.
[2] Ber. aus der Amid- bzw. Adduktbildung.

Umsetzungen des Diazoessigsäureäthylesters mit höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden bisher nur auf thermischem Wege durchgeführt. Nach DRAKE und SWEENEY (*81*) addiert sich Diazoessigsäureäthylester bei 145 bis 150° an die 9.10-Bindung des Phenanthrens zum Dibenznorcaradiencarbonsäureäthylester (I). BADGER, COOK und GIBB (*54*) erhielten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen

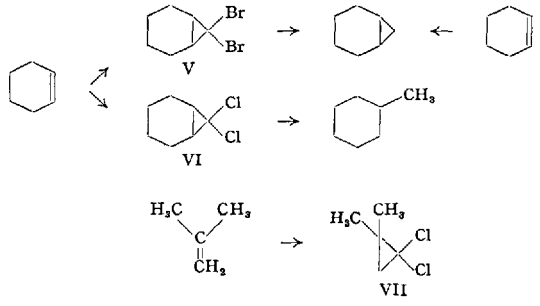
aus Anthracen, 1.2-Benzanthracen und Pyren die Cyclopropanderivate (II), (III) und (IV).



I II III IV

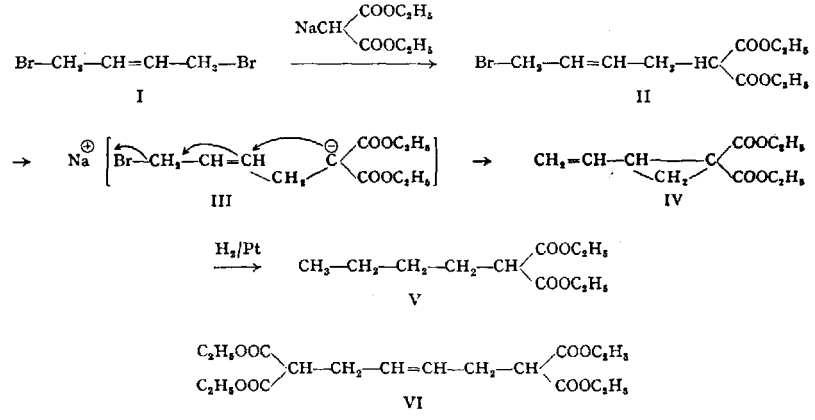
Die Photolyse des Diazomethans in Benzol, Toluol und Chlorbenzol wurde erstmals von MEERWEIN und VAN DE VLOED (*135*) untersucht. Als Lichtquelle diente den Autoren das Sonnenlicht. Im Falle des Benzols entstand durch Addition des intermediären Methylens ein Gemisch von Norcaradien und Cycloheptatrien. Ein Teil des ursprünglichen Norcaradiens wurde somit bereits unter den milden Reaktionsbedingungen (wahrscheinlich photolytisch) isomerisiert. Beim Bestrahlen von Diazomethan-Benzollösungen mit UV-Licht wird nur Cycloheptatrien gewonnen. Aus Cyclohexen läßt sich nach DOERING und KNOX (unveröffentlicht) auf demselben Wege Norcaran darstellen.

DOERING und HOFFMANN (*80*) stellten kürzlich fest, daß die bei der Einwirkung von tert-Kaliumbutylat auf Chloroform oder Bromoform als neutrale Zwischenprodukte auftretenden Dichlor- und Dibromcarbene (CCl_2 und CBr_2) sich leicht an die Doppelbindungen von Olefinen zu Dihalogencyclopropanen addieren. Mit Cyclohexen als Olefinkomponente wird hierbei in vorzüglicher Ausbeute *7.7*-Dichlor-bicyclo-(4.1.0)heptan (VI) und *7.7*-Dibrom-bicyclo(4.1.0)heptan (V) erhalten. Isobutylen setzt sich mit Chloroform zum 1.1-Dichlor-2.2-dimethylcyclopropan (VII) um. Die Struktur der Dihalogencyclopropane folgt aus ihren chemischen und spektroskopischen Eigenschaften. (V) konnte mit Natrium in Alkohol zum Norcaran reduziert werden. Bei der katalytischen Hydrierung von (VI) mit RANEY-Nickel werden beide Chloratome entfernt und der Cyclopropanring zugleich zum Methylcyclohexan aufgespalten.



7. Kondensation von 1.4-Dibrombuten-2 und 1.4-Dibromcyclopenten-2 mit Natriummalonester (Vinylcyclopropanderivate).

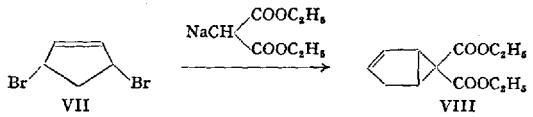
Einen neuartigen bequemen Weg zu Cyclopropanderivaten entdeckten LINSTEAD, KIERSTEAD und WEEDON (*123*) bis (*126*) beim Versuch, 1.4-Dibrombuten-2 (I) mit Natriummalonester zu dem Tetracarbonsäureester (VI) zu kondensieren. Als Hauptprodukt dieser Reaktion entstand jedoch nicht (VI), sondern 2-Vinylcyclopropan-1.1-dicarbonsäurediäthylester (IV). Beweisend für die Konstitution von (IV) ist die Bildung von 1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure und Formaldehyd bei seiner Ozonolyse. Auch das Ultrarotspektrum von (IV) mit einem Maximum bei 9,8 μ ist mit der Cyclopropanstruktur in Einklang. Bei der katalytischen Hydrierung von (IV) entsteht ausschließlich n-Butylmalonsäurediäthylester (V). Die erste Stufe der Hydrierung ist danach als eine 1.4-Addition von Wasserstoff an das konjugierte System von Doppelbindung und Dreiring aufzufassen. Versuche, (IV) partiell zu hydrieren, verliefen negativ. Die Autoren schlagen für diese Kondensation den folgenden ionischen Reaktionsmechanismus vor:



Sehr wahrscheinlich findet zunächst eine normale Substitution des ersten Bromatoms von (I) statt, wobei das Zwischenprodukt (II) gebildet wird. Das Natriumderivat von (II) geht schließlich durch eine sterisch begünstigte intramolekulare γ-Substitution (III) des zweiten Bromatoms unter Ringschluß zum Dreiring in (IV) über.

Der Anwendungsbereich dieser neuen Dreiringsynthese wird durch die Möglichkeit sowohl die Halogenid- als auch die Esterkomponente zu variieren, noch sehr erweitert. Natriumcyanessigester und Natriumacetessigester reagieren mit trans-1.4-Dibrombuten-2 in derselben Weise wie Natriummalonester. Die Kondensation von cis- und trans-1.4-

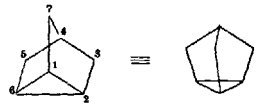
Dibromcyclopenten-2 (VII) mit Natriummalonester führt zu bislang unbekannten Bicyclo(3.1.0)hexenderivaten (VIII).



VII VIII

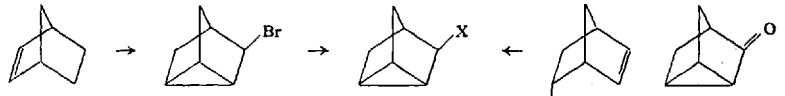
8. Nortricyclenverbindungen.

Dehydronorbornylverbindungen gehen bei manchen chemischen Umsetzungen ungewöhnlich leicht in Derivate des einen Cyclopropanring enthaltenden Nortricyclens (I) über.



I

Eine Umlagerung dieser Art wurde erstmals von ROBERTS, TRUMBULL, BENNETT und ARMSTRONG (*181*) bei der Bromierung des Norbornylens (II) mit N-Bromsuccinimid festgestellt. Hierbei entsteht in einer anomalen Reaktion 3-Brom-nortricyclen (III). Der Mechanismus dieser interessanten Reaktion ist noch nicht aufgeklärt. Die GRIGNARD-verbindung von (III) läßt sich durch Hydrolyse in einen gesättigten



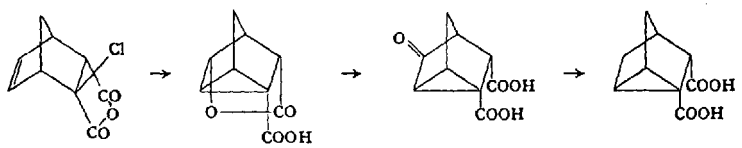
II III IV V VI

a) X = −H b) X = −COOH c) X = −OH

Kohlenwasserstoff (IVa) und mit Kohlendioxyd in eine gesättigte Carbonsäure (IVb) überführen. Hydrolyse von (III) ergibt den entsprechenden Alkohol (IVc). Die Nortricyclenstruktur von (IVa), (IVb) und (IVc) stützt sich hauptsächlich auf die gesättigte Natur dieser Verbindungen und auf ihre Ultrarotspektren, welche die für dieses Ringsystem charakteristische Absorptionsbande bei 12,4 bis 12,5 μ zeigen. Nach LIPPINCOTT (*127*) sind die Ultrarot- und RAMAN-Spektren des Nortricyclens tatsächlich am besten mit der erwarteten C_{3v}-Symmetrie des Moleküls zu vereinbaren. Einen weiteren Hinweis auf das Nortricyclenringsystem liefert das UV-Spektrum des Ketons (VI) (Nortricyclanon).

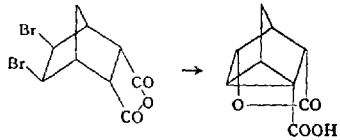
Die Diensynthesen des Cyclopentadiens mit halogenierten Philodienen bieten eine überraschend einfache Möglichkeit Verbindungen mit dem Ringsystem des Nortricyclens aufzubauen. So werden (IVa), (IVb) und (IVc) auf demselben Wege wie aus (III) auch aus den iso-

meren endo-Dehydronorbornylhalogeniden (V), den Addukten aus Cyclopentadien und Vinylhalogeniden, erhalten. Nortricyclenderivate entstehen ferner bei zahlreichen Solvolysereaktionen von exo- und endo-Dehydronorbornylhalogeniden und -sulfonaten (*182*), (*261*). Dem Übergang von (V) nach (IV) analog ist die Bildung von i-Steroiden aus Abkömmlingen des Cholesterins. Die Mechanismen dieser Reaktionen werden im allgemeinen Teil ausführlich erläutert (S. 486). ALDER und BROCHHAGEN (*1*) fanden, daß die Addukte des Cyclopentadiens mit Chlor- bzw. Brommaleinsäureanhydrid leicht Halogenwasserstoff abspalten und dabei ebenfalls in Derivate des Nortricyclens übergehen. 2-Chlor-exo-1.4-endomethylen-cyclohexen-5-dicarbonsäure-2.3-anhydrid (VII) und die entsprechende Bromverbindung liefern bereits beim Erhitzen mit Wasser die tricyclische Lacton-carbonsäure (VIII). Konzentrierte Salpetersäure oxydiert (VIII) zu der Keto-dicarbonsäure (IX), aus welcher sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Acetoxylacton-carbonsäure bildet. Durch WOLFF-KISHNER-Reduktion der Ketosäure (IX) gelangt man schließlich zur Nortricyclen-2.3-dicarbonsäure (X).



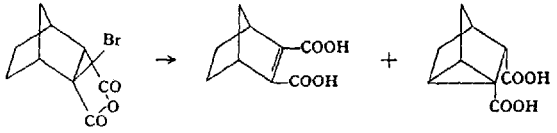
VII VIII IX X

Die Lacton-carbonsäure (VIII) konnte auch aus den Addukten des Cyclopentadiens mit Chlorfumarsäure und Dibrommaleinsäureanhydrid dargestellt werden. WINSTON und WILDER (*263*) erhielten dieselbe Säure beim Behandeln des Dibromids (XI) mit alkoholischer Kalilauge.



XI VIII

Die gesättigten Addukte (XII) verlieren Halogenwasserstoff erst bei der Einwirkung von Alkalien. Aus der Chlorverbindung wird nur

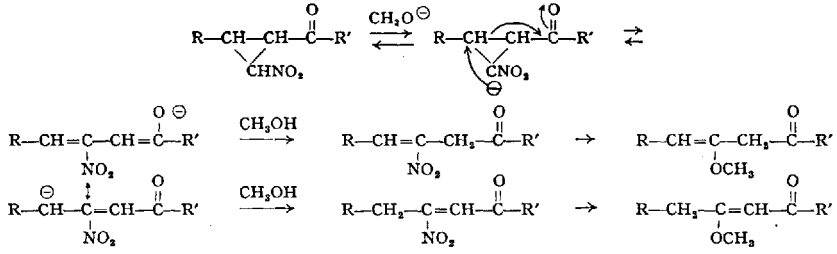


XII XIII X

die 1.4-Endomethylen-cyclohexen-2-dicarbonsäure-2.3 (XIII) gewonnen, während im Falle der bromierten Säure daneben noch die isomere Nortricyclen-2.3-dicarbonsäure (X) isoliert werden konnte (*1*).

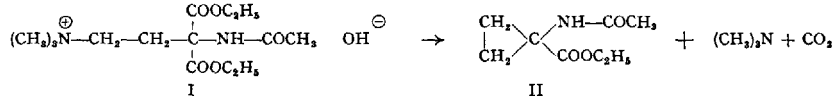
9. Sonstige Bildungsweisen des Cyclopropanrings.

KOHLER und Mitarbeiter fanden bereits vor längerer Zeit, daß 2-Nitrocyclopropylketone, bei welchen die NO_2-Gruppe an einem C-Atom haftet, das außerdem ein Wasserstoffatom besitzt, mit Natriumalkoholat unter Bildung von 1.3-Dicarbonylverbindungen reagieren. Nach dem von KOHLER vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus entstehen aus den Nitrocyclopropylketonen durch Abspaltung der Elemente der salpetrigen Säure primär nicht faßbare Cyclopropenderivate. Neuere Untersuchungen von SMITH und Mitarbeitern (*222*), (*223*), (*226*), (*227*), (*231*) bis (*234*) erbrachten jedoch überzeugende Argumente für folgenden Reaktionsverlauf:

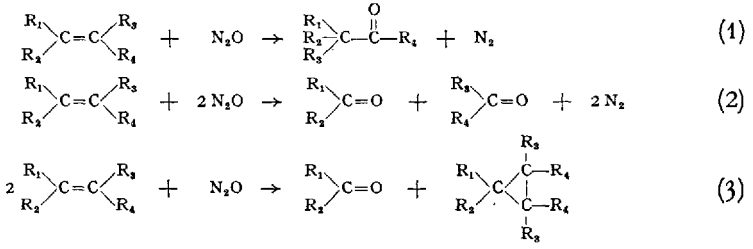


Die Öffnung des Cyclopropanrings ist demnach als eine Umkehrung der MICHAEL-Reaktion aufzufassen.

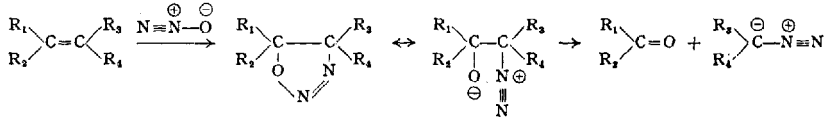
Bei der thermischen Zersetzung der quartären Base (I), die sich vom Jodmethylat des β-Dimethylaminoäthyl-acetamino-malonsäurediäthylesters ableitet, erhielten NIEMANN und RINDERKNECHT (*139*) 1-Acetamino-1-carbäthoxy-cyclopropan (II). Diese Reaktion scheint das erste Beispiel einer Synthese des Cyclopropanrings durch erschöpfende Methylierung zu sein.



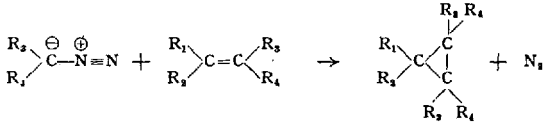
BRIDSON-JONES, BUCKLEY, CROSS und DRIVER (*26*) entdeckten, daß Olefine durch Distickstoffoxyd bei Temperaturen von 200 bis 350° und Drucken bis zu 2000 at zu Carbonylverbindungen oxydiert werden. Man beobachtet hierbei drei verschiedene Reaktionstypen:



Äthylen, mono- und 1.2-disubstituierte Äthylene reagieren hauptsächlich nach Gl. (1), 1.1-disubstituierte Äthylene (ausgenommen Methylencyclobutan) dagegen im Sinne der Gl. (3). Als Primärstufe der Reaktion des Distickstoffoxyds mit einem Olefin wird die Anlagerung des Distickstoffoxyds an die Doppelbindung angenommen. Es entsteht zunächst ein Δ^2-1.2.3-Oxadiazolin (III), das entweder in Stickstoff und eine Carbonylverbindung mit derselben Anzahl von C-Atomen wie das ursprüngliche Olefin, oder in eine aliphatische Diazoverbindung und eine Carbonylverbindung mit weniger C-Atomen als das Olefin, zerfällt. Ist die intermediäre Diazoverbindung Diazomethan oder ω-Diazotoluol, dann reagiert sie mit einem zweiten Molekül Olefin unter Bildung eines Cyclopropanderivates weiter. Höhere Diazoparaffine ergeben dagegen durch Reaktion mit einem weiteren Molekül Distickstoffoxyd Carbonylverbindungen.



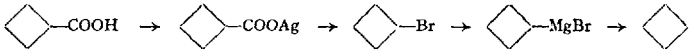
III



II. Cyclobutanverbindungen.

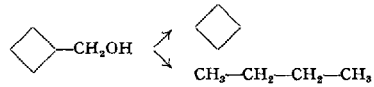
1. Cyclobutan und dessen einfache Derivate.

Cyclobutan war bis vor wenigen Jahren eine sehr schwer zugängliche Verbindung. Die mühsame klassische Synthese von WILLSTÄTTER blieb lange Zeit der einzige Weg, um zu diesem Kohlenwasserstoff zu gelangen. Nach einer neueren Arbeit von CASON und WAY (*45*) läßt sich reines Cyclobutan einfacher als bisher aus Cyclobutancarbonsäure über folgende Zwischenstufen darstellen:



Bei der Einwirkung von Natrium auf 1.4-Dibrombutan wird der Kohlenwasserstoff nur in sehr geringer Ausbeute (7%) erhalten (*45*), (*142*). Wird jedoch an Stelle von Natrium Lithium verwendet, dann soll sich nach einer Patentvorschrift von BURGER (*40*) die Cyclobutanausbeute auf 20% steigern lassen. PINES, RODENBERG und IPATIEFF (*147*) reduzierten Cyclobutancarbonsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zum

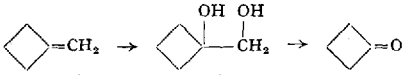
Cyclobutylcarbinol, welches durch Wasserstoff katalytisch zu Cyclobutan dehydroxymethyliert werden konnte.



Eine weitere interessante Bildungsweise ist die von BENSON und KISTIAKOWSKY (*109*) untersuchte Photolyse des Cyclopentanons, bei der Cyclobutan, Äthylen und Kohlenoxyd entsteht. Die für präparative Zwecke geeignetsten Synthesen gehen vom Cyclobutanon aus, das entweder direkt nach WOLFF-KISHNER (*106*) oder auf dem Umweg über das Cyclobuten zum Cyclobutan reduziert wird (*171*). Der homogene thermische Zerfall des Cyclobutans in zwei Moleküle Äthylen wurde von WALTERS, GENAUX und KERN (*253*) studiert.

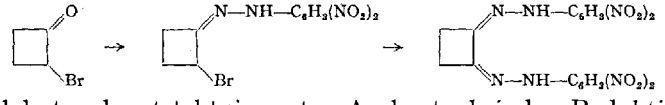
Cyclobutylchlorid wurde von ROBERTS und MAZUR (*172*) durch Photochlorierung des Cyclobutans gewonnen. Die Einheitlichkeit von früher beschriebenen Präparaten ist zweifelhaft. Durch HUNSDIECKER-Abbau des Silbersalzes der Cyclobutancarbonsäure gelangt man zu reinem Cyclobutylbromid (*45*). Als Nebenreaktion findet hierbei eine bemerkenswerte Aufspaltung des Cyclobutanrings zum 1.2.4-Tribrombutan statt (*34*).

Cyclobutanon ist auf zwei verschiedenen Wegen ziemlich leicht zugänglich. Bei der Synthese von ROBERTS und SAUER (*171*) dient das Methylencyclobutan als Ausgangsmaterial. Dieses wird über das 1-Oxy-1-oxymethyl-cyclobutan in Cyclobutanon umgewandelt.



KAARSEMAKER und COOPS (*106*) konnten die Cyclobutanonausbeute bei der Reaktion des Diazomethans mit Keten auf 70% erhöhen. Nach Angaben der Autoren eignet sich dieses Verfahren auch zur Herstellung größerer Mengen des Ketons.

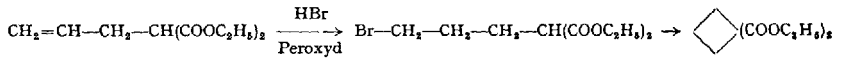
1.2-Cyclobutandion und 1.3-Cyclobutandion sind bisher noch nicht bekannt. Das 2.4-Dinitrophenylosazon des 1.2-Dions bildet sich nach RAMIREZ und BELLET (*153*) bei der Umsetzung von 2-Bromcyclobutanon mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin. Die UV-Spektren der 2.4-Dinitrophenylosazone des 1.2-Cyclobutandions und seiner höheren Homologen haben im Bereich von 300 bis 500 mμ sehr ähnliche Struktur.



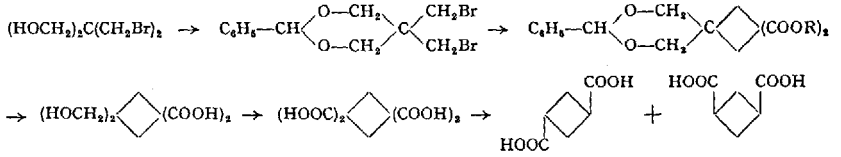
Cyclobutanol entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von Cyclobutanon mit Lithiumaluminiumhydrid (*171*). Cis- und trans-Cyclobutandiol-1.2 gewinnt man nach CRIEGEE und WELDES (*70*)

durch Hydroxylierung von Cyclobuten mittels Osmiumtetroxyd bzw. Persäuren. Die Geschwindigkeitskonstanten der Bleitetraacetat-Spaltung von cis- und trans-Form verhalten sich bei 20° ungefähr wie 3000:1.

1.1-Cyclobutandicarbonsäure, die Vorstufe zur Cyclobutancarbonsäure wurde von WALBORSKY (*248*) auf folgendem neuen Wege dargestellt:



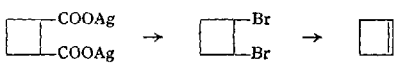
Dieses Verfahren erreicht jedoch nicht die Gesamtausbeute der von CASON und WAY (*45*) wesentlich verbesserten ursprünglichen Cyclobutancarbonsäure-Synthese von PERKIN. Die von MARKOWNIKOW und KRESTOWNIKOW beschriebenen isomeren 1.3-Cyclobutandicarbonsäuren wurden von DEUTSCH und BUCHMAN (*35*) als cis- und trans-1-Methyl-1.2-cyclopropandicarbonsäure erkannt. Diesen Autoren gelang es inzwischen, cis- und trans-1.3-Cyclobutandicarbonsäure auf eindeutige Weise zu synthetisieren (*36*):



BUCHMAN und NEVILL (*37*) berichteten kürzlich über neue Bildungsweisen von in 2- und 3-Stellung halogenierten Cyclobutancarbonsäuren.

2. Ungesättigte Cyclobutanderivate.

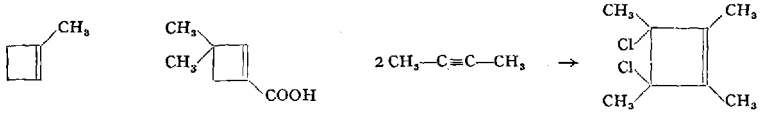
Cyclobuten, die einfachste ungesättigte Vierringverbindung wird am besten durch thermische Zersetzung von Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd oder Cyclobutyldimethylaminoxyd (*171*) erhalten. Eine neuartige Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffs ist die von COPE und Mitarbeitern (*57*) beschriebene Pyrolyse des Dienadduktes aus Bicyclo(4.2.0)octadien-2.4 bzw. Cyclooctatrien-1.3.5 und Acetylendicarbonsäuredimethylester (vgl. S. 466). BUCHMAN, CONLY und HOWTON (*36*) unterwarfen das Silbersalz der cis-1.2-Cyclobutandicarbonsäure dem Abbau nach HUNSDIECKER und gelangten so zu dem bekannten 1.2-Dibromcyclobutan, welches mit Zink leicht zum Cyclobuten enthalogeniert werden kann.



Bei der Bromierung des Cyclobutens mit N-Bromsuccinimid findet hauptsächlich Addition des Broms an die Doppelbindung statt. 3-Brom-

cyclobuten-1, das erwartete Allylsubstitutionsprodukt, konnte nur in Spuren nachgewiesen werden (*33*).

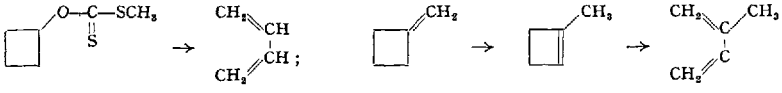
1-Methylcyclobuten (I) entsteht neben Methylencyclobutan bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus 1-Methylcyclobutylhalogeniden mittels Alkali (*199*). Einige neue Cyclobutenderivate sind durch Umwandlungen des Cyclooctatetraens relativ leicht zugänglich geworden. 3.3-Dimethylcyclobutencarbonsäure-1 (II) ist ein Zwischenprodukt der Caryophyllensäure-Synthese von RYDON und CAMPBELL (*189*). Diese Autoren beschrieben auch die bislang unbekannte Cyclobutencarbonsäure-1, die im Gegensatz zu (II) sehr autoxydabel ist und leicht polymerisiert.



I II III

1.2.3.4-Tetramethyl-3.4-dichlor-cyclobuten-1 (III) bildet sich nach SMIRNOW-SAMKOW (*221*) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylacetylen. Über den Mechanismus dieser interessanten Reaktion liegen noch keine näheren Untersuchungen vor. Fluorierte Derivate des Cyclobutens werden auf S. 456 besprochen.

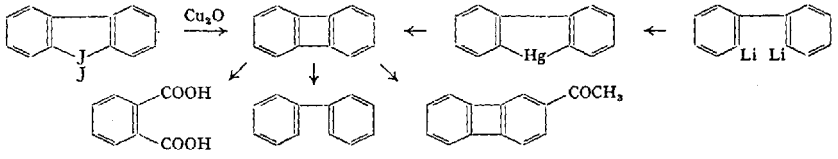
Im Cyclobuten unterliegt die 3.4-Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung nach der Doppelbindungsregel von STAUDINGER-SCHMIDT einer beiderseitigen Schwächung durch das π-Elektronensystem der Doppelbindung. Die thermische Labilität des Ringes wird durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome (bzw. Substituenten) der beiden CH_2-Gruppen in 3.4-Stellung noch erhöht. Isomerisierungen von ungesättigten Vierringverbindungen zu Butadien und dessen Derivaten wurden in jüngster Zeit mehrfach beobachtet. So erhielten ROBERTS und SAUER (*171*) bei der Pyrolyse des Cyclobutylxanthogenats statt Cyclobuten reines Butadien. Nach ALDER und DORTMANN (*2*) isomerisiert sich Methylencyclobutan unter den Reaktionsbedingungen der Addition von Acrylsäure zu Isopren (vgl. S. 455). VOGEL (*246*) konnte zeigen, daß die Stabilität des ungesättigten Vierrings durch elektronegative Substituenten in 3.4-Stellung stark herabgesetzt wird.



Versuche, das noch unbekannte, theoretisch sehr interessante Cyclobutadien darzustellen, verliefen bisher ohne Erfolg (*31*), (*33*), (*166*). In letzter Zeit wurde das Cyclobutadienproblem vom Standpunkt der

Molekular-Orbitaltheorie eingehend studiert (*67*), (*68*), (*179*). Die theoretischen Untersuchungen führten zu der Voraussage, daß das Cyclobutadien einen instabilen Triplett-Grundzustand besitzt und somit ein Diradikal ist. Es ist deshalb nicht so überraschend, wenn Versuche zu seiner Synthese mißlangen.

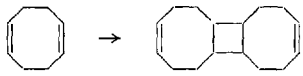
Diphenylen (Dibenzocyclobutadien) ist dagegen eine bemerkenswert stabile Verbindung. Dieser Kohlenwasserstoff wurde erstmals von LOTHROP (*128*) durch Destillation von 2.2-Dibromdiphenyl oder 2.2-Diphenyljodoniumjodid mit Kupfer(I)oxyd gewonnen. Die Ausbeute dieser Reaktion, die ursprünglich nur 5% betrug, konnte inzwischen auf 20% gesteigert werden (*6*). 1.8- und 2.7-Dimethyldiphenylen wurden auf analogem Wege erhalten (*129*). Eine neue elegante Synthese des Diphenylens wurde kürzlich von WITTIG und HERWIG (*265*) beschrieben. Diese Autoren gehen von dem nunmehr leicht erhältlichen 2.2-Dilithiumdiphenyl aus, welches sich mit Quecksilber(II)chlorid nahezu quantitativ zum Diphenylenquecksilber umsetzt. Die Quecksilberverbindung liefert beim Erhitzen mit Silberpulver den Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 54%. Diphenylen geht bei der Hydrierung mit RANEY-Nickel in Diphenyl über und wird durch Chromsäure zu Phtalsäure abgebaut. BAKER, BOARLAND und MCOMIE (*6*) fanden, daß es mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in 2-Stellung substituiert wird und 2-Acetyldiphenylen ergibt. Die Orientierung dieser Substitution ist in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen, die auf Grund von wellenmechanischen Berechnungen gemacht wurden. Das UV-Spektrum des Diphenylens wurde von CARR, PICKETT und VORIS (*44*) diskutiert.



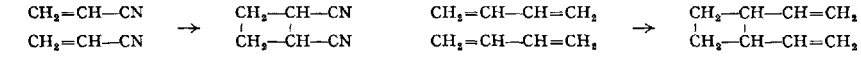
3. Dimerisation von Äthylenverbindungen mit aktivierten Doppelbindungen unter Vierringbildung.

a) Olefine, 1.3-Diene und Vinylverbindungen. Die allgemeinste Bildungsweise des Kohlenstoff-Vierrings beruht auf der Dimerisation von olefinischen Verbindungen (Ketenen, Allenen, Fluorolefinen usw.), die eine aktivierte Doppelbindung enthalten. Bei Ketenen verläuft die Reaktion meistens von selbst, während in anderen Fällen Belichtung oder höhere Temperaturen und Drucke erforderlich sind. Einfache Olefine konnten bisher noch nicht zu Cyclobutanderivaten dimerisiert werden. Ganz neuerdings wiesen jedoch ZIEGLER und Mitarbeiter (*267*)

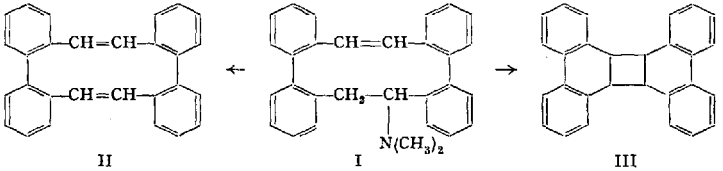
nach, daß der spontane Übergang des labilen trans-(trans?)-Cyclooctadiens-1.5 in ein kristallisiertes Dimere eine solche Reaktion darstellt.



Konjugierte Diolefine bilden normalerweise keine Dimeren vom Cyclobutantyp. Eine Ausnahme hiervon macht das 1.3-Butadien, dessen Dimerisationsprodukte (hauptsächlich 4-Vinylcyclohexen) nach REED (*163*) etwa 5% trans-1.2-Divinylcyclobutan enthalten. Dieser Kohlenwasserstoff konnte auf destillativem Wege in nahezu reinem Zustand isoliert werden. Seine Konstitution wurde durch oxydativen Abbau zu trans-1.2-Cyclobutandicarbonsäure bewiesen. COYNER und HILLMAN (*66*) gelang es, Acrylnitril thermisch in geringer Ausbeute zu einem Gemisch von cis- und trans-1.2-Cyclobutandinitril zu dimerisieren. Bei der Verseifung ergaben beide Nitrile trans-1.2-Cyclobutandicarbonsäure.

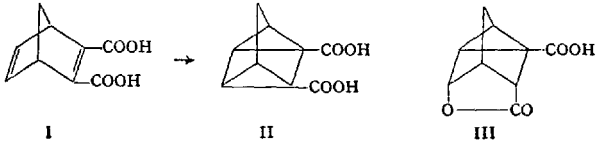


WITTIG, KOENIG und CLAUSS (*264*) erhielten beim HOFMANNschen Abbau des Jodmethylats von (I) ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus welchem sich bislang nur das dimere Phenanthren (III) gewinnen ließ.



II I III

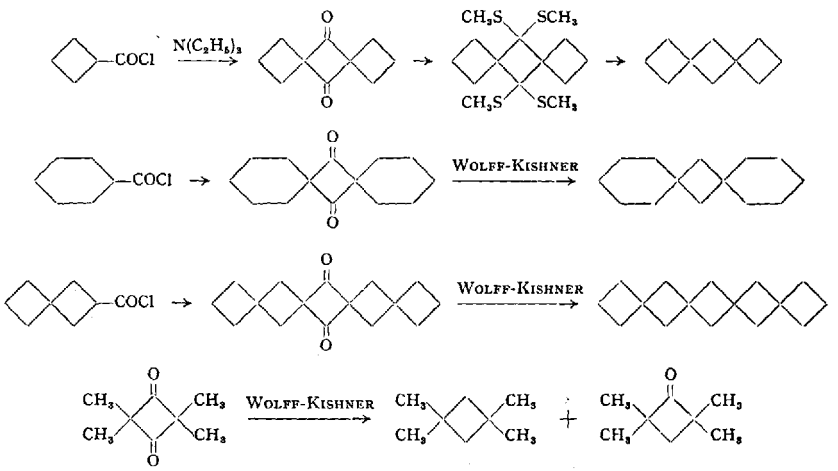
CRISTOL und SNELL (*72*) fanden, daß Bicyclo(2.2.1)heptadien-2.3-dicarbonsäure (I) durch Bestrahlung mit UV-Licht in guter Ausbeute zu Tetracyclo(2.2.1.$0^{2.6}$.$0^{3.5}$)heptan-2.3-dicarbonsäure (II) isomerisiert wird. (II) ist valenztautomer zu (I) und stellt das einzige bisher bekannte Nortetracyclenderivat dar. Das Ultrarotspektrum von (II) enthält weder die Doppelbindungsfrequenzen des Ausgangsmaterials noch die in der isomeren Lactonsäure (III) vorhandene Nortricyclenfrequenz bei 12,4 μ. (II) als auch (III) haben jedoch Absorptionsmaxima bei 3,23 bzw. 3,21 μ, die für C—H-Bindungen des Cyclopropanrings charakteristisch sind. Im chemischen Verhalten unterscheidet sich (II) von (I) durch seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser, Äthanol und Jod. Entfärbung von Bromwasser und katalytische Reduktion zu Δ^2-



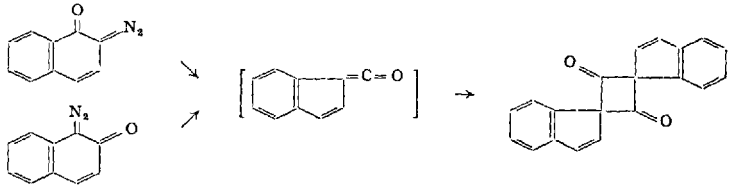
I II III

Bicyclo(2.2.1)hepten-2.3-dicarbonsäure ist beiden gemeinsam. Beim Kochen von (II) mit Palladium-Tierkohlekatalysator in Essigester wird (I) zurückgebildet.

b) Ketene. Ketoketene dimerisieren leicht zu substituierten 1.3-Cyclobutandionen. Durch Arbeiten von BUCHMAN und Mitarbeitern (*36*) wurden einige neue Ketoketendimere mit Spiranstruktur bekannt. Diese Dimeren konnten sowohl nach WOLFF-KISHNER als auch über Thioketalderivate zu den entsprechenden Di- und Tetraspirankohlenwasserstoffen reduziert werden. WOLFF-KISHNER-Reduktion von Tetramethyl-1.3-cyclobutandion ergibt hauptsächlich 1.1.3.3-Tetramethylcyclobutan neben 1.1.3.3-Tetramethylcyclobutanon-2 (*38*).

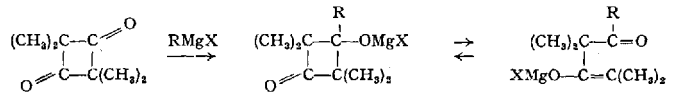


Ketoketene entstehen auch als Zwischenprodukte bei der Umlagerung von Diazoketonen und o-Chinondiaziden. HORNER, SPIETSCHKA und GROSS (*99*) zeigten, daß bei der thermischen Zersetzung von β-Naphtochinon-α-diazid und von β-Naphtochinon-β-diazid ein 1.3-Cyclobutandionderivat erhalten wird.

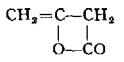


Dimere Ketoketene können als 1.3-Diketone durch GRIGNARD-Verbindungen aufgespalten werden. Tetramethyl-1.3-cyclobutandion reagiert mit RMgX zunächst unter Bildung eines Monoadduktes. Dieses ist instabil und unterliegt einer rückläufigen Aldolkondensation, wobei

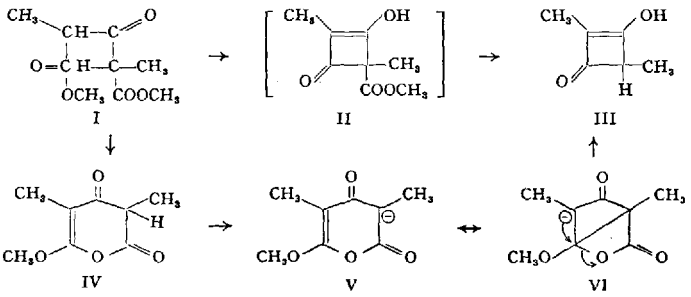
der Cyclobutanring geöffnet wird. Das primäre Spaltungsprodukt setzt sich dann mit überschüssigem GRIGNARD-Reagens weiter um (*85*).



Diketen und die meisten dimeren Aldoketene sind keine Cyclobutanderivate, sondern ungesättigte β-Lactone (*190*), (*184*), (*165*).

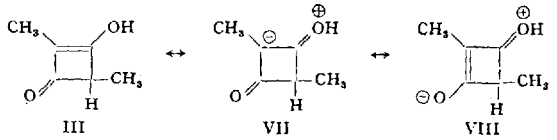


Vom Methylketen sind zwei Dimere bekannt, ein flüssiges, dessen physikalische und chemische Eigenschaften auf eine dem Diketen analoge β-Lactonstruktur hinweisen, und ein kristallisiertes Dimere, das saure Eigenschaften besitzt. STAUDINGER schlug für das saure Dimere die Enolstruktur (III) vor. Eine Synthese von (III), welche als Beweis für seine Konstitution angesehen wurde, gelang SCHROETER auf folgendem Wege (I—II—III):



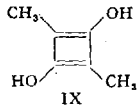
WOODWARD und SMALL (*226*) konnten dagegen neuerdings zeigen, daß die isolierbare Zwischenstufe der SCHROETERschen Synthese nicht das Cyclobutanderivat (II), sondern das Pyronon (IV) darstellt. Die Untersuchungen dieser Autoren erbrachten jedoch überzeugende Argumente für die Vierringstruktur (III) des sauren Methylketendimeren. Der ungewöhnliche Übergang des Pyronons in das Dimere läßt sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß DEWAR-Strukturen wie (VI) bereits am Grundzustand des Pyrononanions wesentlich beteiligt sind. Die auffallendste Eigenschaft des Enols ist seine hohe Acidität ($pK \sim 2{,}8$), die die Säurestärke einer gesättigten Carbonsäure etwa um das Hundertfache übertrifft. Man kann daraus schließen, daß bei der Resonanzstabilisierung von (III) ionischen Strukturen (VII—VIII) großes Gewicht zukommt. Struktur (VII) scheint energetisch besonders begünstigt, da in ihr die Spannung, welche das Vorhandensein einer Doppelbindung im

Vierring bedingt, teilweise aufgehoben wäre. Für die Existenz eines cyclobutadienoiden Tautomeren (IX) konnten indessen keine Anhalts-



III VII VIII

punkte gefunden werden. Die Resonanzenergie des Systems (III—VII—VIII) ist demnach unvergleichbar größer als die des Cyclobutadiensystems (IX), welches somit durch keinen aromatischen Charakter ausgezeichnet ist.

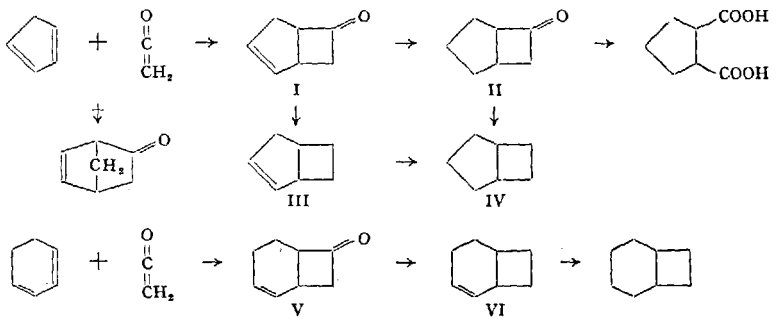


IX

Nach REID und GROSZOS (*165*) liegt das dimere Methylketen (III) im festen Zustand nicht als Enol, sondern als Diketon vor, da in seinem Ultrarotspektrum die Banden der charakteristischen OH-Frequenz nicht nachgewiesen werden können.

Während Äthylketen ebenfalls zu einem kristallisierten Cyclobutanderivat dimerisiert, ergibt Isopropylketen nur ein lactonartiges Dimere.

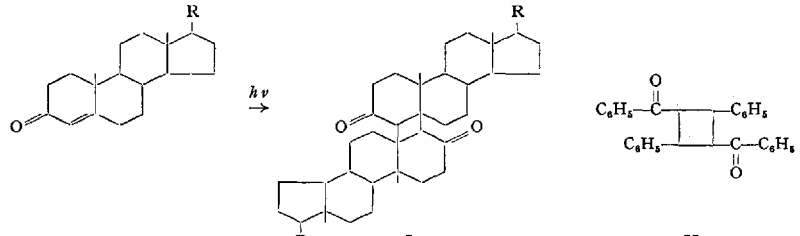
Eine bemerkenswerte Ausnahme vom Prinzip der Diensynthese ist die Addition von Ketenen an konjugierte Diene unter Vierringbildung. Diese Reaktionsweise der Ketene wurde von STAUDINGER entdeckt und in der Folgezeit von mehreren Autoren bestätigt. In allen früheren Arbeiten wurden nur Anlagerungsprodukte des Diphenyl- und Dimethylketens beschrieben. BROOKS und WILBERT (*27*) fanden, daß Keten selbst sich in der gleichen Weise wie Diphenylketen an Cyclopentadien addiert und hierbei Bicyclo(3.2.0)hepten-2-on-6 (I) ergibt. Die Konstitution dieses ungesättigten Ketons folgt einerseits aus der Verschiedenheit seines 2.4-Dinitrophenylhydrazons von dem des Norcamphers, welcher bei einer DIELS-ALDER-Reaktion hätte entstehen müssen, und



I II III IV V VI

andererseits aus dem oxydativen Abbau des hydrierten Ketons zu Glutarsäure (*27*) und cis-1.2-Cyclopentandicarbonsäure (*17*). Die $\gamma.\delta$-ständige Lage der Doppelbindung zur Ketogruppe in (I) wird außer durch Analogieschlüsse (*155*) durch die Eigenschaften des 2.4-Dinitrophenylhydrazons gestützt. BLOMQUIST und KWIATEK (*17*) reduzierten (I) nach WOLFF-KISHNER zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff (III), der bei der katalytischen Hydrierung Bicyclo(3.2.0)heptan (IV) liefert. Denselben Autoren gelang es auch Keten an Cyclohexadien zu addieren, wobei Bicyclo(4.2.0)octen-2-on-7 (V) entstand, welches in das bereits bekannte Bicyclo-(4.2.0)-octan überführt werden konnte.

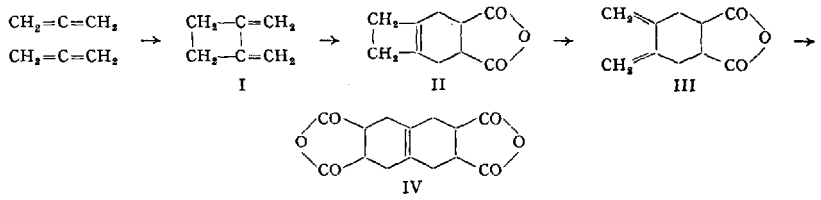
c) α.β-Ungesättigte Carbonylverbindungen. Steroidhormone mit einer $\alpha.\beta$-ungesättigten Carbonylgruppe im Ring A gehen unter der Wirkung des UV-Lichtes in charakteristische bimolekulare Bestrahlungsprodukte über. Diese Lumisteroide wurden von BUTENANDT und Mitarbeitern (*41*) als Cyclobutanderivate erkannt. Ihre Struktur wird am wahrscheinlichsten durch das Formelbild (I) wiedergegeben. Andere früher diskutierte Formeln konnten hauptsächlich mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie ausgeschlossen werden. (I) ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Photodimeren (II) des Benzalacetons, welches die Benzoylgruppen in 1.3-Stellung trägt.



I II

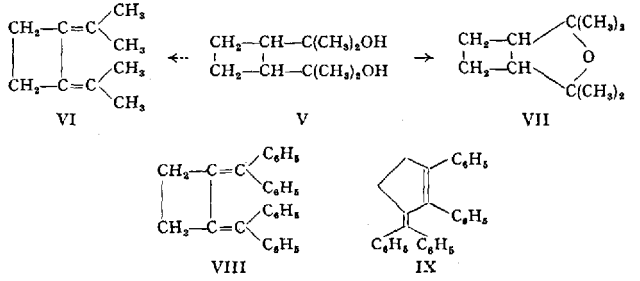
d) Allene. Die Dimerisationsprodukte der Allene werden hauptsächlich auf Grund der Arbeiten von LEBEDEW als Cyclobutanderivate angesehen. Ein sicherer Beweis für die Vierringstruktur dieser Verbindungen wurde jedoch nicht erbracht. Nach einer neueren Arbeit von ALDER und ACKERMANN (*5*) erfolgt die Dimerisation des Allens tatsächlich in der von LEBEDEW angenommenen Weise. Diese Autoren stellten fest, daß Allen bei höherer Temperatur mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Adduktes (IV) reagiert. Der Diensynthese geht demnach offenbar eine Dimerisation des Allens zum 1.2-Bismethylencyclobutan voraus. Die Anlagerung eines Moleküls Maleinsäureanhydrid an (I) führt zu dem Cyclobutenderivat (II), das sich thermisch in das Butadiensystem (III) umlagert, welches ein zweites Molekül Maleinsäureanhydrid zu addieren vermag. Auch bei der Um-

setzung von dimerem Allen mit Maleinsäureanhydrid wird dasselbe Addukt erhalten.



I II III IV

Versuche von KIPPING und ALBERMAN (*108*), dimere Allene auf einem unabhängigen Wege zu synthetisieren, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Dehydratation des aus cis-Cyclobutandicarbonsäuredimethylester und Methylmagnesiumjodid dargestellten Carbinols (V) ergab nicht (VI), sondern das Tetrahydrofuranderivat (VII). Die trans-Form von (V) spaltete beim Erhitzen mit Jod nur ein Mol Wasser ab. Aus der (V) entsprechenden Phenylverbindung erhielten die Autoren jedoch einen Kohlenwasserstoff, dem sie die Struktur des dimeren 1.1-Diphenylallens (VIII) zuordneten. Da sich Cyclobutyldiphenylcarbinol entgegen früheren Angaben von KISHNER bei der Dehydratisierung unter Ringerweiterung in 1.2-Diphenylcyclopenten-1 umlagert (CRIEGEE und KERCKOW, unveröffentlicht), ist es durchaus möglich, daß KIPPING und ALBERMAN nicht (VIII), sondern das isomere Cyclopentanderivat (IX) in den Händen hatten.

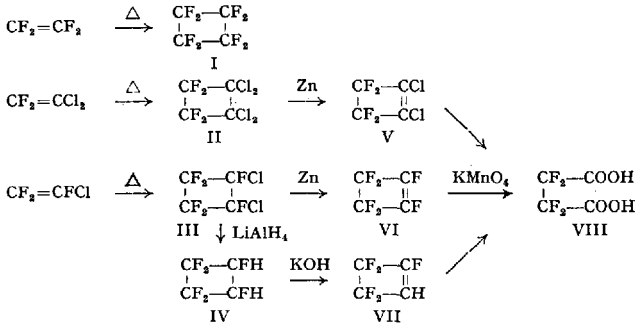


VI V VII VIII IX

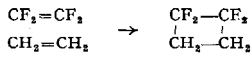
e) **Fluorolefine.** Die erst vor wenigen Jahren gemachte Entdeckung, daß fluorierte Äthylene oft thermisch dimerisieren oder sich an andere ungesättigte Verbindungen zu addieren vermögen, wobei mit hohen Ausbeuten Cyclobutanderivate entstehen, öffnet den Weg zu einer großen Mannigfaltigkeit von fluorierten Cyclobutanen.

Die wärme-katalysierte Dimerisation von $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFCl$ und $CF_2=CCl_2$ zu Cyclobutanderivaten wurde erstmals von HARMON (*94*) und BARRICK (*8*) beschrieben. HENNE und RUH (*96*) stellten bei Untersuchungen über die Polymerisation von halogenierten Äthylenen ebenfalls fest, daß $CF_2=CFCl$ und $CF_2=CCl_2$ nicht wie $CCl_2=CHCl$ zu

Butenderivaten, sondern zu den Halogen-Cyclobutanen (III) und (II) dimerisieren. LACHER, TOMPKIN und PARK (*116*) studierten die Kinetik dieser Reaktionen. Octafluorcyclobutan (I) ist eine ungewöhnlich stabile und reaktionsträge Verbindung. Das durch Dimerisation von $CF_2 = CFCl$ gewonnene 1.2-Dichlorhexafluorcyclobutan (III) besteht nach LACHER, BÜCHLER und PARK (*115*) hauptsächlich aus dem cis-Isomeren. Zu dem trans-Isomeren gelangt man durch Chlorierung von Hexafluorcyclobuten (VI). (II) und (III) spalten unter der Einwirkung von Zink in Äthanol zwei Atome Chlor ab und gehen quantitativ in die Cyclobutene (V) und (VI) über. Der oxydative Abbau von (V) und (VI) ergibt in beiden Fällen ausschließlich Tetrafluorbernsteinsäure (VIII). Die ursprünglichen Dimere müssen daher die Konstitution (II) bzw. (III) besitzen. (III) setzt sich mit Lithiumaluminiumhydrid unter Austausch der Chloratome durch Wasserstoff zu (IV) um. Fluorwasserstoffabspaltung aus (IV) mittels konzentrierter Kaliumhydroxydlösung liefert das Cyclobutenderivat (VII) (*42*).



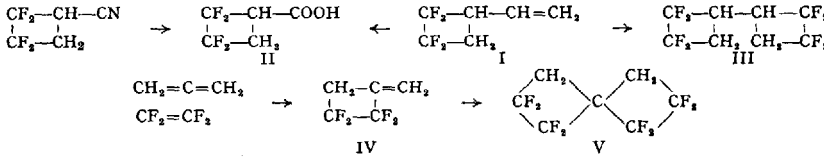
Die Addition des Tetrafluoräthylens an ungesättigte Verbindungen erfolgt in vielen Fällen leichter als seine Dimerisation zu Octafluorcyclobutan. Dadurch werden zahlreiche neue Typen substituierter Tetrafluorcyclobutane zugänglich. Besonders eingehend wurde der Anwendungsbereich dieser Cycloalkylierungsmethode von COFFMAN, BARRICK, CRAMER und RAASCH untersucht (*50*), (*9*). So konnte Tetrafluoräthylen mit Äthylen zu Tetrafluorcyclobutan cycloalkyliert werden.



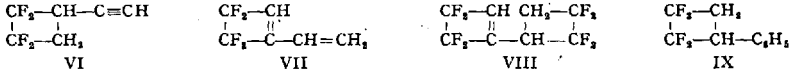
Styrol, Vinylchlorid, Acrylnitril und andere Vinylverbindungen ergeben entsprechend substituierte Tetrafluorcyclobutane. 1.3-Diene reagieren mit Tetrafluoräthylen nicht im Sinne einer Diensynthese, sondern ebenfalls unter Vierringbildung. An 1.3-Butadien addiert es sich primär zu dem 1:1-Produkt (I), welches eine ungesättigte Seitenkette enthält. Beweisend für dessen Konstitution ist sein Abbau zu der

Säure (II). Diese ist identisch mit der aus dem Addukt von Tetrafluoräthylen und Acrylnitril durch saure Verseifung erhältlichen 2.2.3.3-Tetrafluorcyclobutancarbonsäure (II).

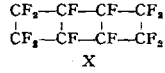
An die olefinische Seitenkette von (I) kann sich ein zweites Molekül Tetrafluoräthylen anlagern, wobei 2.2.2'.2'.3.3.3'.3'-Octafluordicyclobutyl (III) entsteht.



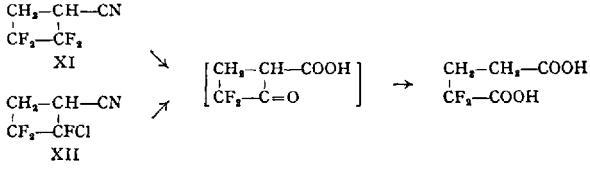
Auch die Umsetzung des Allens mit Tetrafluoräthylen erfolgt stufenweise und gibt zunächst Methylen-2.2.3.3-tetrafluorcyclobutan (IV), welches sich mit einem weiteren Molekül Tetrafluoräthylen zum 1.1.2.2.-5.5.6.6-Octafluorspiro(3.3)heptan (V) verbindet. Cycloalkylierungen von Tetrafluoräthylen mit Eninen verlaufen sowohl unter Beteiligung der Doppelbindung als auch der Acetylenbindung. Bei der Einwirkung von Tetrafluoräthylen auf Vinylacetylen konnten die Reaktionsprodukte (VI—IX) isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt werden. (IX) ist identisch mit dem Addukt aus Tetrafluoräthylen und Styrol. Seine Bildung ist auf eine teilweise Dimerisation des Vinylacetylens zu Styrol unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen.



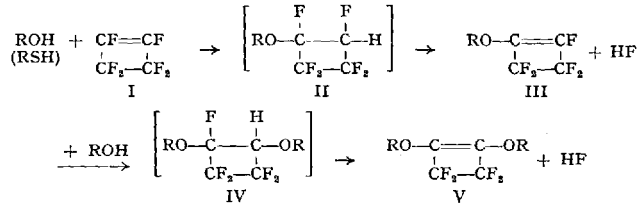
Hexafluorbutadien ist wie Butadien eine sehr reaktionsfähige Verbindung im Gegensatz zu dem relativ inerten Hexachlorbutadien. PROBER und MILLER (*149*) erhielten bei der thermischen Polymerisation des Hexafluorbutadiens im Bereich von 150 bis 180° Dimere, Trimere und Hexafluorcyclobuten. Die Fraktion des dimeren Hexafluorbutadiens wird durch längeres Erhitzen auf 200° teilweise zu einer sehr stabilen Verbindung von niedrigerem Siedepunkt isomerisiert, für welche von den Autoren die Struktur (X) vorgeschlagen wird.



Eine bemerkenswerte Aufspaltung des Vierrings beobachteten BARNEY und CAIRNS (*7*) bei der alkalischen Hydrolyse von (XI) und (XII) zu $\alpha.\alpha$-Difluorglutarsäure.



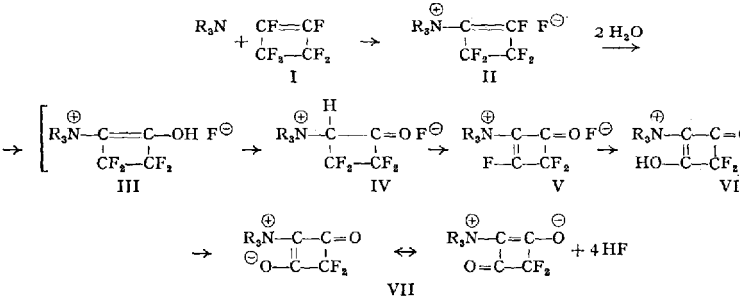
Hexafluorcyclobuten ist nach Arbeiten von RAPP, PRUETT, BARR, BAHNER, GIBSON und LAFFERTY (*156*) bis (*160*), sowie von PARK, SHARRAH und LACHER (*117*) vielseitiger chemischer Umsetzungen fähig. Unter dem Einfluß basischer Katalysatoren reagiert es leicht mit Alkoholen und Mercaptanen zu alkoxy- und mercapto-substituierten Fluorcyclobutenen. Die primäre Reaktion ist sehr wahrscheinlich eine Addition des Alkohols bzw. Mercaptans an die Doppelbindung von (I) zu instabilen Zwischenprodukten vom Typ (II). Bei der Einwirkung



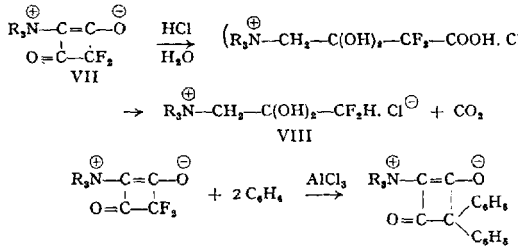
von Mercaptanen auf (I) konnten tatsächlich Dimercaptopentafluorcyclobutane gefaßt werden. Das Mengenverhältnis von Mono- und Disubstitutionsprodukt läßt sich durch die Versuchsbedingungen variieren.

Auch primäre und sekundäre Amine setzen sich mit (I) um. Die primären Amine ergeben hierbei Imino-Verbindungen als Reaktionsprodukte, während mit sekundären Aminen Dialkylaminopentafluorcyclobutene entstehen.

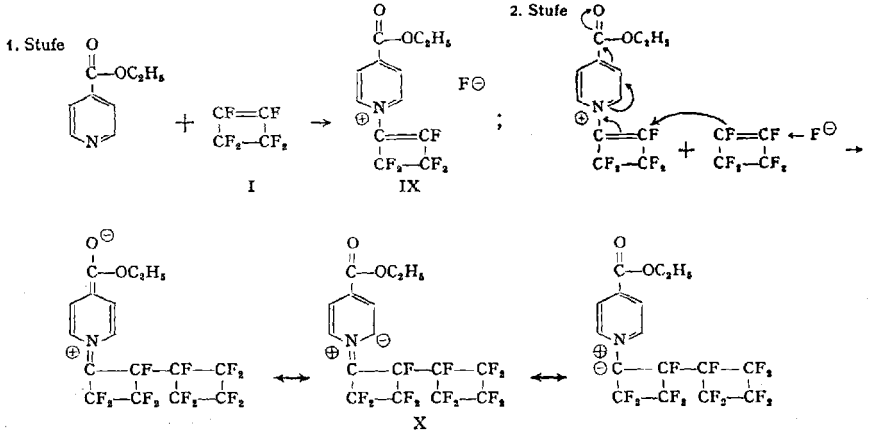
PRUETT, BAHNER und SMITH (*150*), (*151*), (*152*) beschreiben eine Reihe interessanter Umsetzungen des Hexafluorcyclobutens mit aliphatischen und aromatischen tertiären Aminen. Diese Autoren fanden, daß Trimethylamin und seine Homologen sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht an Hexafluorcyclobuten anlagern. Dabei erhält man zunächst quartäre Ammoniumsalze (II), die sehr reaktionsfähig sind gegenüber Wasser und Alkohol. Die Hydrolyse dieser Salze führt über einige nicht faßbare Zwischenprodukte (III—VI) hinweg zu stabilen Verbindungen, die auf Grund ihrer Bildungsweise, ihrer Abbaureaktionen und Spektren als Trialkyl-(3.3-difluor-2.4-dioxocyclobutyl)-ammonium-



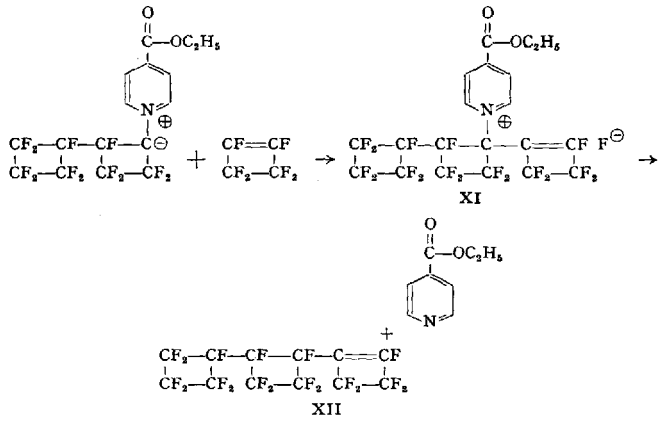
betaine (VII) angesehen werden. Alle diese Verbindungen sind als innere Salze unlöslich in nichtpolaren Lösungsmitteln. Die hydrolysierten Produkte sind inert gegenüber gewöhnlichen Carbonylreagentien. Dieses Verhalten ist durch die starke Konjugation der Carbonylgruppe bedingt. In den Betainen, die kleine Alkylgruppen enthalten, konnte der Vierring durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu Trialkyl-(3.3-difluor-2-oxopropyl)-ammoniumchlorid-monohydraten (VIII) aufgespalten werden. Die Fluoratome in den Trialkyl-(3.3-difluor-2.4-dioxocyclobutyl)-ammonium-betainen (VII) lassen sich unter den Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion leicht durch Phenylgruppen ersetzen.



Auch aromatische heterocyclische Amine reagieren mit Hexafluorcyclobuten. Verbindungen mit Betain-Struktur werden jedoch in diesem Falle nur in untergeordneter Menge gebildet. Bei Verwendung von Pyridin und einigen seiner Derivate konnte gewöhnlich ein Trimeres des Hexafluorcyclobutens (I) als Hauptprodukt isoliert werden. Für dieses wurde auf chemischem Wege die Struktur (XII) bewiesen. Der von den Autoren für die Entstehung des Trimeren vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wird am Beispiel der Umsetzung des Hexafluorcyclobutens mit Isonicotinsäureäthylester als Aminkomponente erläutert:



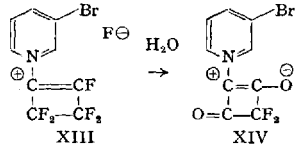
3. Stufe



XI

XII

Die einzelnen Reaktionsstufen konnten durch die Isolierung von Zwischenprodukten experimentell gestützt werden. Als primäres Reaktionsprodukt ist das quartäre Ammoniumfluorid (IX) anzunehmen. Der Nachweis hierfür gelang bei der Reaktion von Hexafluorcyclobuten mit 3-Brompyridin wobei das Betain (XIV) erhalten wurde, welches durch Hydrolyse aus dem intermediären quartären Fluorid (XIII) hervorgegangen sein muß.



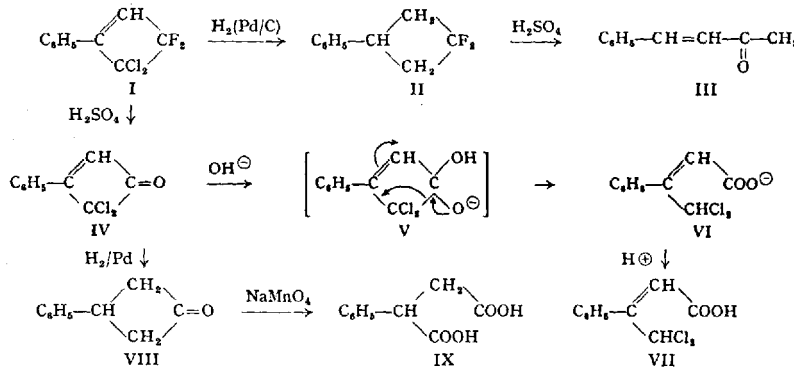
XIII XIV

Das Zwischenprodukt (X) konnte nur dann isoliert werden, wenn Nicotinsäure- oder Isonicotinsäureäthylester als Aminkomponente verwendet wurden. Diese beiden Pyridinderivate sind durch elektronenakzeptierende Gruppen in 2- bzw. 4-Stellung des Pyridinrings ausgezeichnet. Wahrscheinlich ist die durch diese Gruppen ermöglichte Resonanz notwendig zur Stabilisierung von Verbindungen des Typs (X). Das Trimere (XII) konnte in jedem Falle isoliert werden. Aus anderen Arbeiten über fluororganische Verbindungen ist bekannt, daß hochfluorierte Gruppen starke Elektronenacceptoren darstellen. Die unerwartete Stabilität des Carbeniats (X) ist daher nicht ausschließlich auf die Resonanz mit dem substituierten Pyridinring zurückzuführen, sondern auch auf die Eigenschaft des fluorierten Cyclobutylrings, die nicht gebundenen Elektronen des dreiwertigen Kohlenstoffatoms zu absorbieren.

Von den aromatischen Aminen wurden außerdem Isochinolin und 3-Methylisochinolin auf ihr Verhalten gegenüber Hexafluorcyclobuten untersucht. Bei diesen Aminen wurden Reaktionsprodukte sowohl vom

Typ der Trialkylamine als auch dem des Pyridins beobachtet. Beim Isochinolin führt die Hauptreaktion zu einer neuartigen Verbindung, deren Konstitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

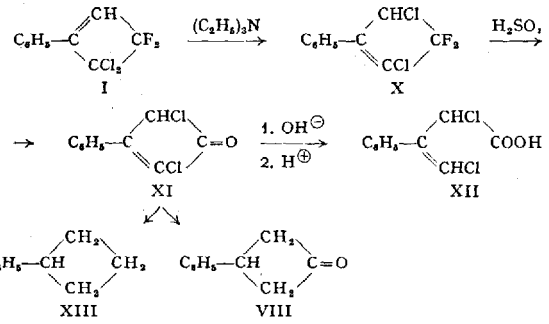
Eine Umwandlung von Fluorcyclobutanen in fluorfreie Vierringverbindungen gelang bisher, mangels geeigneter Methoden zur Eliminierung des in den Cyclobutanderivaten gewöhnlich sehr fest gebundenen Fluors, nur in vereinzelten Fällen. Einige Erfolge in dieser Richtung erzielten ROBERTS, KLINE und SIMMONS (*180*), die das Addukt aus Phenylacetylen und 1.1-Difluor-2.2-dichloräthylen (I) in eine Reihe von halogenfreien Cyclobutanabkömmlingen überführen konnten. Die Konstitution des Adduktes (I) geht aus seinen Umsetzungen hervor. Hydrierung von (I) ergibt 1.1-Difluor-3-phenylcyclobutan (II), welches durch konzentrierte Schwefelsäure zu Benzalaceton (III) hydrolysiert wird.



Eine ungewöhnliche Reaktion beobachtet man beim Erhitzen von (I) mit konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei entsteht unter Fluorwasserstoffentwicklung 2.2-Dichlor-3-phenylcyclobutenon (IV). Das Ultrarotspektrum von (IV) zeigt die für Cyclobutanone charakteristische Carbonylabsorption bei 5,6 μ. Die Anwesenheit eines Cyclobutanrings in (IV) wurde ferner durch Reduktion zu 3-Phenylcyclobutanon (VIII), das beim oxydativen Abbau Phenylbernsteinsäure (IX) lieferte, bewiesen. (IV) löst sich in verdünnter Natriumhydroxyd-Lösung beim Erwärmen. Aus dieser Lösung wird durch Ansäuern die Säure (VII) abgeschieden. Unter dem Einfluß von Triäthylamin erfährt (I) eine anionotrope Umlagerung zu dem Isomeren (X), welches in stark schwefelsaurer Lösung zu 2.4-Dichlor-3-phenylcyclobutenon (XI) hydrolysiert wird. Die Reduktion von (XI) zu Phenylcyclobutan und 3-Phenylcyclobutanon bestätigt dessen Vierringstruktur. Mit Alkali wird der Cyclobutanring von (XI) zu der Säure (XII) aufgespalten.

(XI) zeigt keine Tendenz unter Bildung von 1-Oxy-2.4-dichlor-3-phenylcyclobutadien zu enolisieren. Beim Versuch, (XI) mit Isopro-

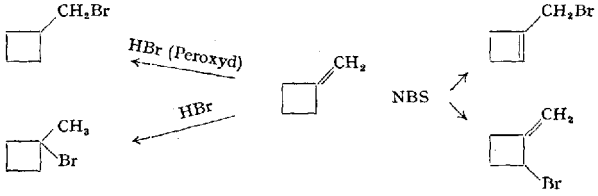
penylacetat in sein Enolacetat überzuführen, wurde keine Reaktion festgestellt.



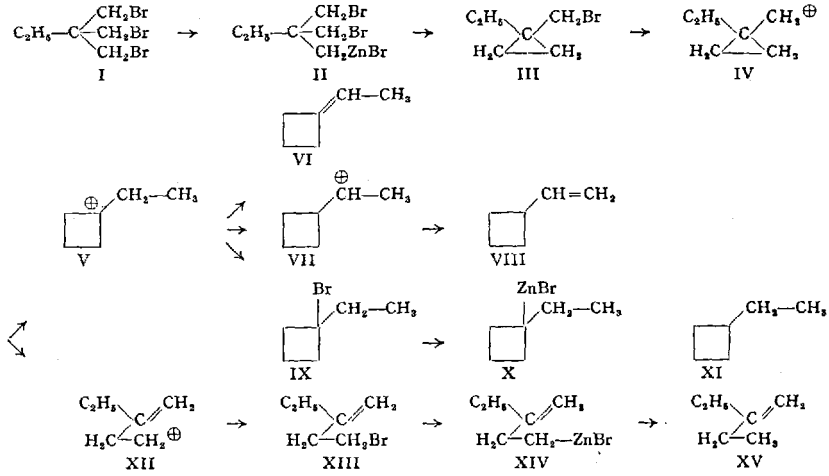
4. Enthalogenierung von Bromiden mit Neopentylstruktur zu Cyclobutankohlenwasserstoffen.

Ein elegantes Darstellungsverfahren für einige spezielle Cyclobutankohlenwasserstoffe ist die Enthalogenierung von Bromiden mit Neopentylstruktur. In den letzten Jahren wurden insbesondere die Bildungsbedingungen des Methylencyclobutans bei der Einwirkung von Zink auf Pentaerythrittetrabromid studiert. Diese Reaktion, bei welcher neben Methylencyclobutan noch Spiropentan (vgl. S. 432), 1.1-Dimethylcyclopropan und 2-Methylbuten-1 entsteht, kann so geleitet werden, daß der Vierringkohlenwasserstoff Hauptprodukt wird (*171*), (*199*). Elektronenbeugungsversuche und RAMAN-spektralanalytische Untersuchungen am Methylencyclobutan und seinen Begleitern ergänzten die chemische Seite des Problems. Die in älteren Arbeiten verzeichnete Anwesenheit des 1-Methylcyclobutens in dem Kohlenwasserstoffgemisch konnte auf diesem Wege ausgeschlossen werden (*92*), (*199*).

Methylencyclobutan wird durch N-Bromsuccinimid hauptsächlich in Allylstellung bromiert (*32*). Eine Allylverschiebung der Doppelbindung findet nur in untergeordnetem Maße statt. Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Methylencyclobutan führt in Übereinstimmung mit der Regel von MARKOWNIKOW zu 1-Methylcyclobutylhalogeniden. Bei Gegenwart von Benzoylperoxyd wird die Richtung der Addition von Bromwasserstoff umgekehrt (*112*).



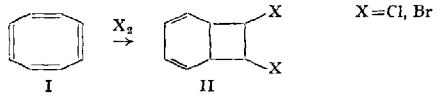
Eine neue Variante der Synthese von Cyclobutanderivaten aus Neopentylhalogeniden ist die von DERFER, GREENLEE und BOORD (*23*) beschriebene Enthalogenierung von Tribromiden mit Neopentylstruktur. Nach dieser Methode sind Monoalkyliden- und Monoalkylcyclobutane relativ leicht zugänglich. Die am besten untersuchte Reaktion ist die Enthalogenierung von 1.1.1-Tri-(brommethyl)-propan (I) mit Zink in Acetamid. Hierbei entsteht Äthylidencyclobutan (VI) als Hauptprodukt. Daneben konnten noch Vinylcyclobutan (VIII), Äthylcyclobutan (XI), 2-Äthylbuten-1 (XV) und 1-Methyl-1-äthylcyclopropan isoliert und identifiziert werden:



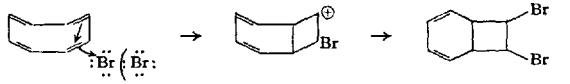
Die Bildung der verschiedenartigen Kohlenwasserstoffe kann aus gut fundierten Reaktionsmechanismen hergeleitet werden. Als erste Reaktionsstufe ist die Schließung eines Dreirings zum 1-Brommethyl-1-äthylcyclopropan (III) anzunehmen. Dieses Zwischenprodukt ist als Cyclopropylmethylderivat sehr reaktionsfähig und geht unter dem Einfluß von $ZnBr_2$ leicht in das Carbeniumion (IV) über, welches sich vorwiegend unter Ringerweiterung in das 1-Äthylcyclobutylcarbeniumion (V) umlagert. In untergeordnetem Maße findet gleichzeitig eine Ringöffnung von (IV) statt, wodurch sich der Reaktionsweg verzweigt. (V) kann sich durch Abspaltung eines Protons zum Äthylidencyclobutan (VI) stabilisieren. Die Entstehung des Vinylcyclobutans (VIII) ist so zu erklären, daß der Eliminierung eines Protons eine Hydridverschiebung vorausgeht. Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung von (V) ist die Rekombination mit einem Bromion zu (IX), aus welchem über eine zink-organische Verbindung Äthylcyclobutan (XI) gebildet wird. Von (XII) führt eine analoge Reaktionsfolge zum 2-Äthylbuten-1 (XV). 1-Methyl-1-äthylcyclopropan, die vierte Komponente, leitet sich bereits von (III) ab.

5. Cyclobutanderivate aus Cyclooctatetraen.

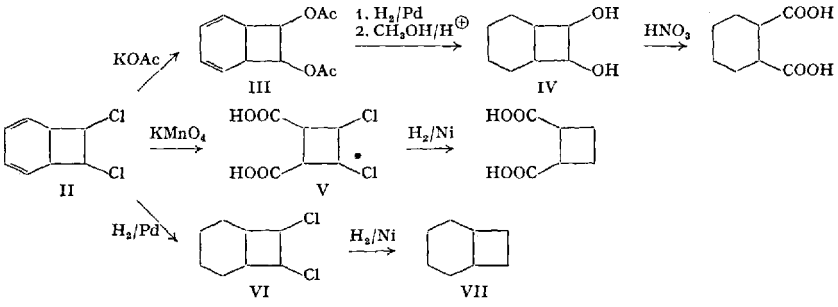
Cyclooctatetraen (I) geht nach den Arbeiten von REPPE, SCHLICHTING, KLAGER und TÖPEL (*166*) bei manchen chemischen Umsetzungen leicht in bicyclische Vierringverbindungen, Derivate des Bicyclo(4.2.0)-octans, über. So entstehen bei der Halogenierung des Kohlenwasserstoffs mit Brom bzw. Chlor Dihalogenide der Struktur (II).



BOEKELHEIDE und FRIESS (*18*) schlugen für diese interessante Cyclisierungsreaktion folgenden Mechanismus vor:

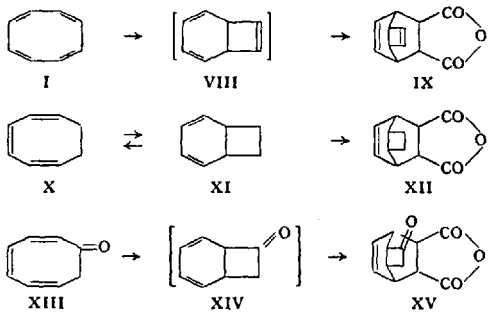


Die Cyclooctatetraendihalogenide setzen sich mit Kaliumacetat glatt zu dem ungesättigten Diacetat (III) um, welches über die Zwischenstufe (IV) in cis-Hexahydrophtalsäure überführt wurde. (III) ist auch durch direkte Acetylierung des Cyclooctatetraens mit Mercuriacetat in Eisessig erhältlich (*59*). COPE und BURG (*56*) erbrachten einen unmittelbaren Beweis für das Vorhandensein eines Vierrings im Cyclooctatetraendichlorid, indem sie den ungesättigten Sechsring des Dichlorids oxydativ abbauten und die dabei entstandene 3.4-Dichlor-1.2-cyclobutandicarbonsäure (V) zu cis-1.2-Cyclobutandicarbonsäure reduzierten. Katalytische Hydrierung von (II) ergibt zunächst das gesättigte Dichlorid (VI) und schließlich Bicyclo(4.2.0)octan (VII).

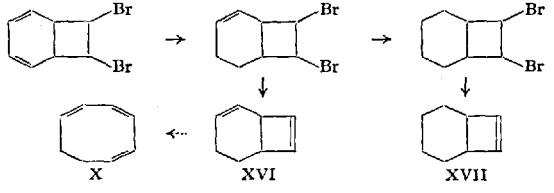


Auch die Dienaddukte des Cyclooctatetraens leiten sich nicht vom Achtring, sondern von der isomeren Bicyclo(4.2.0)octanstruktur ab. Der Anlagerung der dienophilen Komponente an den Kohlenwasserstoff geht hier eine intracyclische Diensynthese voraus. Es liegen keine beweiskräftigen Argumente dafür vor, daß Cyclooctatetraen sich in einem Gleichgewicht mit dem isomeren Bicyclo(4.2.0)octatrien-2.4.7

(VIII) befindet. Bei der Umsetzung von Cyclooctatetraendichlorid mit Natriumjodid in Aceton wird Cyclooctatetraen zurückerhalten (*16*). COPE, HAVEN, RAMP und TRUMBULL (*57*) konnten jedoch zeigen, daß sich zwischen Cyclooctatrien-1.3.5 (X) und Bicyclo(4.2.0)octadien-2.4 (XI) ein valenz-tautomeres Gleichgewicht einstellt, welches bei 100° zu 85% auf der Seite von (X) liegt. (X) und (XI) geben mit Maleinsäureanhydrid dasselbe Addukt (XII). Cyclooctatrienon (XIII) und dessen Diäthylketal bilden analoge, einen Cyclobutanring enthaltende, Dienaddukte (XV) (*58*). In dem bisher nicht nachgewiesenen bicyclischen Isomeren (XIV) des Cyclooctatrienons besitzt ein Kohlenstoffatom des Vierrings die Koordinationszahl 3. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein I-strain Effekt (vgl. S. 481) einer der Faktoren darstellt, welche die Lage des Gleichgewichts zwischen (XIII) und (XIV) bestimmen.

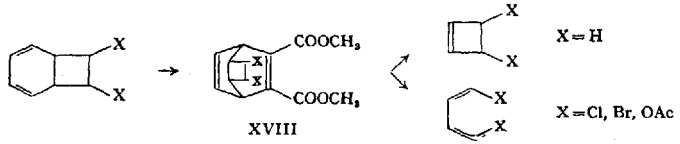


VOGEL (*245*) synthetisierte aus Cyclooctatetraendibromid die Olefine Bicyclo(4.2.0)octen-7 (XVII) und Bicyclo(4.2.0)octadien-2.7 (XVI), die beide eine Doppelbindung im Vierring enthalten. (XVI) zeigt im Gegensatz zu dem Isomeren (XI) unterhalb 150° keine Tendenz sich in Cyclooctatrien-1.3.5 umzulagern, obwohl in ihm ebenso wie in (XI) die 1.6-Bindung unter dem Einfluß von zwei Doppelbindungen labilisiert ist (Regel von STAUDINGER-SCHMIDT).



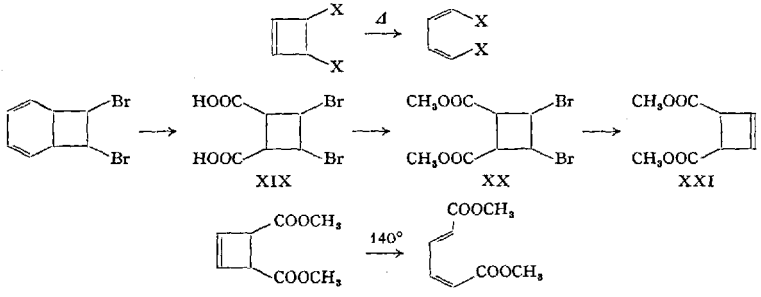
Eine Möglichkeit der Synthese einfacher Vierringverbindungen aus Cyclooctatetraenderivaten beruht auf der thermischen Spaltung der Dienaddukte vom Typ (XVIII) nach ALDER-RICKERT. Bei Anwendung dieser Methode erhielten COPE und Mitarbeiter (*57*) aus dem Addukt von Cyclooctatrien-1.3.5 bzw. Bicyclo(4.2.0)octadien-2.4 und Acetylendicarbonsäuredimethylester (XVIII; X=H) in vorzüglicher Ausbeute

praktisch reines Cyclobuten. Ist in (XVIII) X = Cl, Br und OAc, dann bilden sich nach Beobachtungen von CRIEGEE, HÖRAUF und SCHELLENBERG (*69*) nicht die erwarteten 3.4-Dihalogen- und 3.4-Diacetylcyclobutene, sondern die isomeren 1.4-substituierten Butadiene. Die 3.4-Dihalogencyclobutene und 3.4-Diacetylcyclobuten sind daher, wenn



XVIII

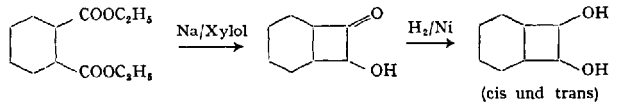
überhaupt existenzfähig, instabiler als das Cyclobuten selbst. Einige Cyclobutenderivate mit Substituenten in 3.4-Stellung wurden neuerdings von VOGEL (*246*) auf einem Reaktionswege, bei welchem höhere Temperaturen vermieden wurden, dargestellt. Durch oxydativen Abbau von Cyclooctatetraendibromid mit Kaliumpermanganat oder Ozon (*71*) gelangt man zur 1.2-Dibrom-cyclobutan-cis-3.4-dicarbonsäure (XIX). Der Dimethylester dieser Säure läßt sich mit Zink in Methanol glatt zu Cyclobuten-cis-3.4-dicarbonsäuredimethylester (XXI) enthalogenieren. Die freie Cyclobuten-cis-3.4-dicarbonsäure konnte durch vorsichtige Hydrolyse ihres Esters gewonnen werden. (XXI) ist, wie vermutet, eine sehr labile Verbindung und wird bereits durch kurzes Erhitzen auf 140° nahezu quantitativ zu cis-trans-Muconsäuredimethylester isomerisiert. Die Stabilität der Säure ist mit der ihres Esters vergleichbar. Beim Cyclobuten wird dagegen unterhalb 150° keine Isomerisierung festgestellt. Während X = Cl, Br, OAc, COOH und $COOCH_3$ als elektronegative Substituenten in 3.4-Stellung die thermische Labilität des Cyclobutens stark erhöhen, deutet umgekehrt die Beständigkeit des Bicyclo(4.2.0)octen-7 (XVII) darauf hin, daß Alkylgruppen den ungesättigten Vierring stabilisieren.



6. Acyloinkondensation von 1.2-Dicarbonsäureestern zu Cyclobutanolonen.

Die Cyclisierung eines 1.2-Dicarbonsäureesters zu einem Cyclobutanderivat gelang erstmals COPE und HERRICK (*55*). Diese Autoren

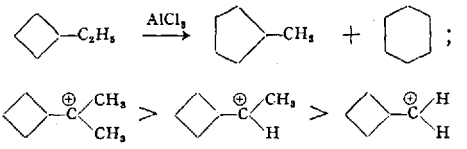
reduzierten cis-Hexahydrophtalsäurediäthylester mit Natrium in Xylol nach dem Verdünnungsprinzip und erhielten hierbei Bicyclo(4.2.0)-octanol-7-on-8. Bei der katalytischen Hydrierung dieses Acyloins entstand ein Gemisch von stereoisomeren Bicyclo(4.2.0)octan-7.8-diolen. Das Glykol mit trans-Konfiguration erwies sich als identisch mit dem aus Cyclooctatetraen gewonnenen Bicyclo(4.2.0)octandiol-7.8.



III. Ringerweiterungen und Ringverengungen.

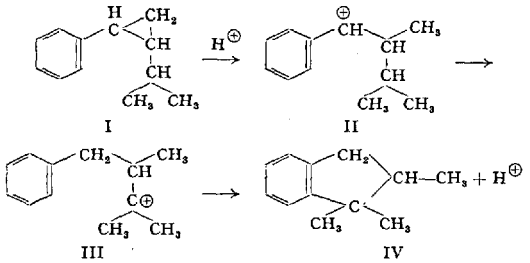
Zahlreiche Umsetzungen von Cyclopropan- und Cyclobutanverbindungen führen zu Reaktionsprodukten mit einem Ringsystem von verschiedener Gliederzahl als das ursprüngliche. In vielen Fällen ist die Ringspannung als die treibende Kraft derartiger Umlagerungen anzusehen. Ein einfacher Zusammenhang mit der Spannungstheorie besteht indessen nicht immer. Erwartungsgemäß werden jedoch Ringverengungen zu gespannten Systemen viel seltener beobachtet.

Pines, Huntsmann und Ipatieff (*146*) studierten das Verhalten von Alkylcyclopropanen und Alkylcyclobutanen bei der Einwirkung von Aluminiumhalogeniden. In der Alkylcyclopropanreihe konnten die Autoren nur Polymerisation feststellen. Äthylcyclobutan wird teilweise zu Methylcyclopentan und Cyclohexan isomerisiert. Beim Isopropylcyclobutan findet dagegen nahezu vollständige Isomerisierung zu Methylcyclohexan und Dimethylcyclopentanen statt. Das sehr unterschiedliche Isomerisierungsvermögen dieser Alkylcyclobutane hängt ursächlich wohl damit zusammen, daß die Tendenz zur Bildung der entsprechenden intermediären Carbeniumionen in der angezeigten Reihenfolge abnimmt.

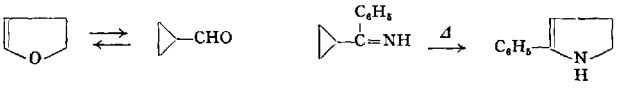


Nach Untersuchungen von Davidson und Feldman (*88*) wird 1-Phenyl-2-isopropylcyclopropan (I) durch konzentrierte Schwefelsäure in 1.1.2-Trimethylindan (IV) umgelagert. Die erste Phase dieser Reaktion ist sehr wahrscheinlich die Öffnung des Cyclopropanrings zu (II) durch Anlagerung eines Protons an das am niedrigsten substituierte Kohlen-

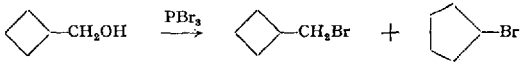
stoffatom. (II) isomerisiert sich danach unter Hydridverschiebung zu dem Carbeniumion (III), welches schließlich wieder cyclisiert.



Cyclopropylformaldehyd und 2.3-Dihydrofuran können nach WILSON (*256*) bei Temperaturen oberhalb 375° reversibel ineinander umgewandelt werden. Eine ähnliche Umlagerung findet auch bei der von CLOKE und MURRAY (*49*) durchgeführten Synthese des 2-Phenyl-Δ^2 pyrrolins aus Phenylcyclopropylketimin statt.

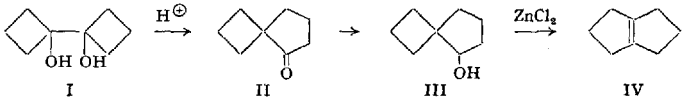


Cyclobutylcarbinole werden bei chemischen Umsetzungen häufig in Cyclopentanderivate umgelagert. Ringerweiterungen dieser Art wurden insbesondere durch die klassischen Arbeiten von KISHNER, MARKOWNIKOW und ZELINSKY bekannt. KUIVILA und MASTERTON (*113*) fanden kürzlich, daß auch die Reaktion zwischen Cyclobutylcarbinol und Phosphortribromid von einer partiellen Isomerisierung begleitet ist.

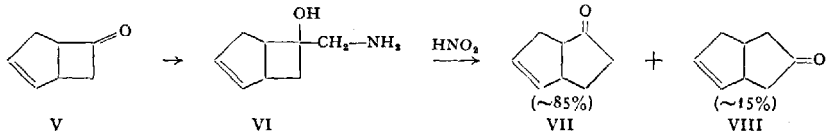


Mit einer Ringerweiterung des Vierrings ist stets zu rechnen, wenn in dem betreffenden Prozeß intermediäre Carbeniumionen auftreten. So entstehen aus tertiären Cyclobutylcarbinolen bei der Dehydratisierung mit Säuren hauptsächlich 1.1- und 1.2-disubstituierte Cyclopentene (*87*).

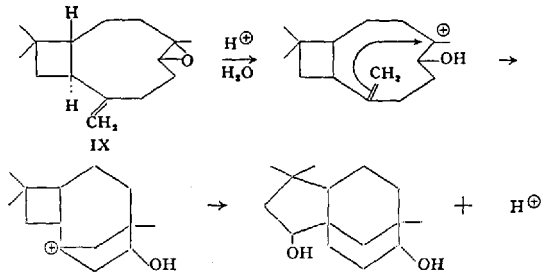
Bei der von VOGEL (*243*) beschriebenen Synthese des Dehydropentalans-7.8 (IV) aus Cyclobutanonpinakon (I) wird durch eine Pinakolin-Retropinakolinumlagerung eine zweimalige Umwandlung eines Cyclobutanrings in einen Cyclopentanring bewirkt.



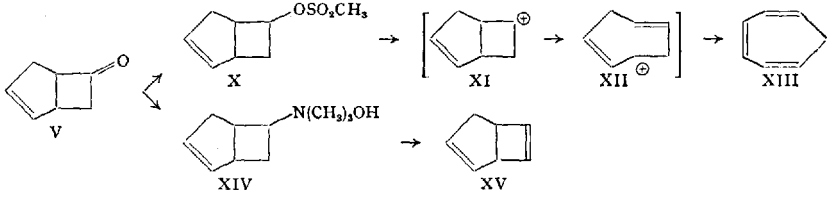
ROBERTS und GORHAM (*185*) unterwarfen das aus dem Keton (V) (vgl. S. 453) dargestellte 6-Aminomethyl-6-oxy-bicyclo(3.2.0)hepten-2 (VI) der Einwirkung von salpetriger Säure (Methode von TIFFENEAU-DEMJANOW) und gelangten auf diesem Wege ebenfalls zu Derivaten des Pentalans.



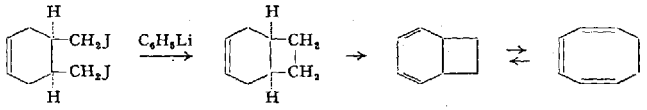
Ein sehr interessantes Beispiel einer Ringerweiterung eines Vierrings ist die säure-katalysierte Hydratisierung des Caryophyllenoxyds (IX), deren Reaktionsverlauf von BARTON, AEBI und LINDSEY (*13*) aufgeklärt werden konnte. Die Umlagerung des an den trans-Cyclononenring ankondensierten Vierrings wird hier durch eine transanulare Reaktion eingeleitet.



Eine Umwandlung des Bicyclo(3.2.0)heptansystems in das Cycloheptansystem bildet das Prinzip einer neuen Cycloheptatriensynthese. DRYDEN (*82*) unterwarf das Methylsulfonat des 6-Oxy-bicyclo(3.2.0)-hepten-2 (X) der Solvolyse in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat und erhielt dabei Cycloheptatrien in einer Ausbeute von 50%. Die thermische Zersetzung der quartären Ammoniumbase (XIV) führt dagegen nach VOGEL (*245*) zum Bicyclo(3.2.0)heptadien-2.6 (XV). Dieser Kohlenwasserstoff ist unter den Bedingungen der Solvolyse von (X) stabil und kann somit kein Zwischenprodukt dieser Reaktion sein. Nach Ansicht des Verfassers vollzieht sich die Umlagerung von (X) in Cycloheptatrien über die ionischen Zwischenstufen (XI—XII).

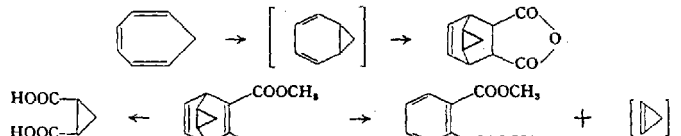


Das valenztautomere Gleichgewicht zwischen Bicyclo(4.2.0)octadien-2.4 (XVIII) und Cyclooctatrien-1.3.5 (XIX), das sich bereits beim Erhitzen der einzelnen Komponenten auf 100° einstellt, vermittelt einen Übergang vom Bicyclo(4.2.0)octan- in das Cyclooctansystem. Die Isomerisierung von (XVIII) zu (XIX) entspricht formal einem intracyclischen Retrodienzerfall, während die Gegenreaktion als eine intracyclische Diensynthese aufzufassen ist. (XIX) ist aus Cyclooctatetraen relativ leicht zugänglich. Eine Synthese des bicyclischen Isomeren wurde kürzlich von ALDER und DORTMANN (*3*) auf dem Wege (XVI bis XVIII) durchgeführt.



XVI XVII XVIII XIX

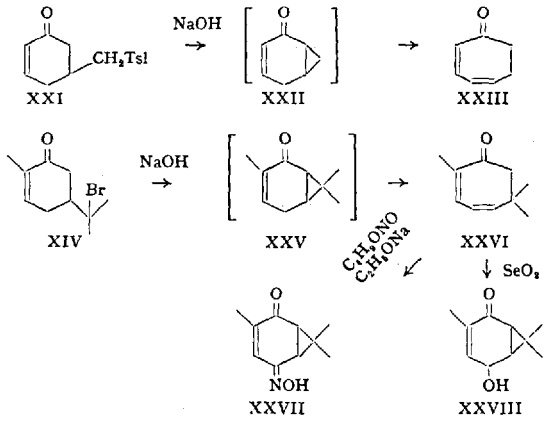
Der Retrodienzerfall von Norcaradienverbindungen in Derivate des Cycloheptatriens ist dagegen nicht freiwillig umkehrbar. ALDER und JACOBS (*4*) wiesen jedoch nach, daß der Addition des Maleinsäureanhydrids an Cycloheptatrien eine intracyclische Diensynthese des Cycloheptatriens zum Norcaradien vorgelagert ist. Auch die Addukte des Cycloheptatriens mit Fumarsäurechlorid und Acetylendicarbonsäureester leiten sich vom Norcaradien ab. Ein direkter Nachweis des Cyclopropanrings in der Verbindung (XX) wurde durch deren oxydativen Abbau zu Cyclopropandicarbonsäure-1.2 erbracht. Thermische Spaltung von (XX) ergab Phthalsäureester. Das daneben zu erwartende Cyclopropen bzw. dessen Umwandlungsprodukte konnten noch nicht gefaßt werden.



XX

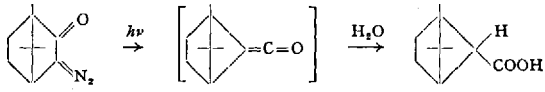
Norcarenon (XXII) lagert sich nach VAN TAMELEN und HILDAHL (*241*) bereits unter den Bedingungen seiner Bildung in das isomere Cycloheptadienon (XXIII) um. Das natürlich vorkommende Keton Eucarvon (XXVI) wurde bereits früher auf analogem Wege aus Carvonhydrobromid synthetisiert. Bei diesen Reaktionen handelt es sich um rückläufige intramolekulare MICHAEL-Kondensationen. Sollte sich Eucarvon normalerweise in einem tautomeren Gleichgewicht mit dem bicyclischen Keton (XXV) befinden, dann ist der Anteil des letzteren, dem UV-Spektrum des Eucarvons zufolge, sicherlich sehr gering. Eucarvon besitzt drei durch Deuterium austauschbare Wasserstoffatome. Da

die monocyclische Form jedoch nur zwei deuterierbare Wasserstoffatome enthält, ist eine Wechselwirkung zwischen mono- und bicyclischem Keton wahrscheinlich. COREY und BURKE (*60*) konnten tatsächlich zeigen, daß manche Umsetzungen des Eucarvons zu Reaktionsprodukten mit bicyclischer Struktur (XXVII—XXVIII) führen.

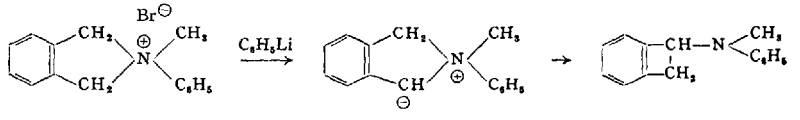


Umlagerungen spannungsfreier Ringsysteme in Drei- und Vierringe begegnet man viel seltener, da chemische Umsetzungen, die zu solch einer Ringkontraktion führen sollten, häufig diesem Zwang ausweichen und nicht den erwarteten Verlauf nehmen.

HORNER und SPIETSCHKA (*100*) beobachteten jedoch kürzlich, daß Campherchinondiazid bei der Bestrahlung mit UV-Licht in ein Derivat des bislang unbekannten Bicyclo-(1.1.2)-hexans umgewandelt wird.



Ein weiteres interessantes Beispiel einer Verengung des Fünfrings zum Vierring ist die von WITTIG und MINDERMANN (*264*) beschriebene STEVENS-Umlagerung des bei der Reaktion von Methylphenyl-isoindoliniumbromid mit Phenyllithium intermediär gebildeten Ylids in Methylanilinobenzocyclobuten.



Gegenseitige Umwandlungen von Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten werden im allgemeinen Teil besprochen.

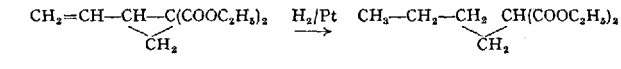
C. Allgemeine Eigenschaften von kleinen Ringen.

1. Chemisches und spektroskopisches Verhalten.

Cyclopropan und seine Derivate nehmen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eine deutliche Mittelstellung zwischen gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen ein. Die chemische Ähnlichkeit von Doppelbindung und Dreiring kommt im parallelen Ablauf zahlreicher Reaktionen zum Ausdruck. Cyclopropan gibt wie Äthylen kationoide Additionsreaktionen mit Halogenen und Halogenwasserstoff, während Cyclobutan Substitutionsprodukte bildet bzw. überhaupt nicht angegriffen wird. In substituierten Cyclopropanen wird der Dreiring durch Halogenwasserstoff vorwiegend zwischen den Kohlenstoffatomen mit der größten und kleinsten Anzahl von Substituenten geöffnet, wobei sich das Halogen mit dem höchst substituierten C-Atom verbindet, d.h. die Regel von MARKOWNIKOW behält auch hier ihre Gültigkeit (vgl. S. 477).

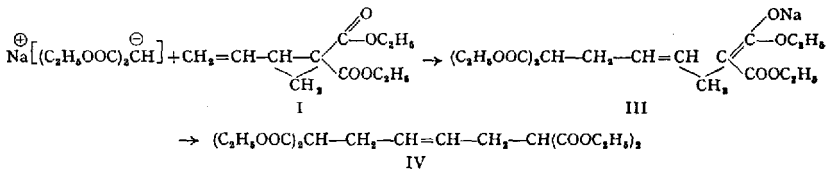
Cyclopropanverbindungen können zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur katalytisch hydriert werden. Dagegen erfordert die hydrierende Spaltung des Cyclobutanrings bereits drastische Reaktionsbedingungen.

Eine weitere Analogie zwischen Doppelbindung und Dreiring besteht darin, daß die Cyclopropylgruppe zur Konjugation mit ungesättigten Gruppen befähigt ist. KOHLER und CONANT (*111*) erbrachten den chemischen Nachweis, daß die Eigenschaften eines Systems bestehend aus Dreiring und benachbarter Carbonylgruppe sich nicht grundlegend von denen $\alpha.\beta$-ungesättigter Carbonylverbindungen unterscheiden. Mesityl-cyclopropylketon kann nach FUSON und BAUMGARTNER (*89*) analog dem Mesityl-propenylketon mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert werden. Auch die für konjugierte Diene charakteristische 1.4-Addition konnte bei $\alpha.\beta$-ungesättigten Cyclopropanderivaten beobachtet werden. Bei der Hydrierung von Vinylcyclopropan mit RANEY-Nickel als Katalysator isolierten VAN VOLKENBURGH, GREENLEE, DERFER und BOORD (*19*) neben Äthylcyclopropan n-Pentan, welches durch konkurrierende 1.4-Addition entstanden sein muß. Im 2-Vinyl-cyclopropan-1.1-dicarbonsäureester (I) werden nach KIERSTEAD, LINSTEAD und WEEDON (*123*) Doppelbindung und Dreiring ebenfalls gleichzeitig reduziert, und man erhält n-Butylmalonester (II) als einziges Reaktionsprodukt.



I II

Die Bildung des Tetraesters (IV) bei der Anlagerung von Natriummalonester an (I) ist ein weiteres Beispiel für eine 1.4-Addition in einem $\alpha.\beta$-ungesättigten Cyclopropansystem (*124*).



I III

IV

Die Analogien von Doppelbindung und Dreiring im chemischen Verhalten werden durch ähnliche spektroskopische Eigenschaften der Cyclopropan- und Äthylenverbindungen ergänzt. Äthylen zeigt im Bereich von 1750 Å maximale UV-Absorption. Konjugation verschiebt dieses Maximum im Butadien nach 2170 Å. Eine entsprechende Verschiebung beobachtet man in den UV-Spektren $\alpha.\beta$-ungesättigter Carbonylverbindungen. In beiden Fällen wird die langwellige Absorptionsbande einem Übergang vom neutralen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand von überwiegend ionischem Charakter zugeordnet.

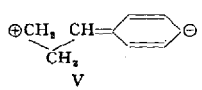
Wenn ein Dreiring einer Doppelbindung benachbart ist, stellt man ebenfalls eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden fest. Klotz (*110*) hat gezeigt, daß i-Cholestadien (VIII), welches ein Cyclopropyläthylensystem enthält, im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum aufweist, das bei beträchtlich längeren Wellen liegt als das einfacher Olefine. Auch die λ_{max}-Werte der Spektren von Phenylcyclopropan (*188*), (*133*), (*134*) (Tabelle 2), 2-Cyclopropylpyridin (*130*) und Cyclopropylmethylketon-2.4-dinitrophenylhydrazon (*168*) liegen zwischen den Werten der entsprechenden gesättigten und ungesättigten Verbindungen. Das Spektrum des Cyclopropylmethylketons selbst verhält sich dagegen anomal (*188*), (*131*), (*132*).

Tabelle 2.

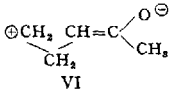
	λ_{max}, Å	ε_{max}
C_6H_5—CH_2—CH_3	2060	32000
C_6H_5— . . .	2200	8400
C_6H_5—CH=CH_2 .	2455	16000

Während die langwelligen Absorptionsbanden in den Spektren von Dienen und $\alpha.\beta$-ungesättigten Carbonylverbindungen der Konjugation zugeschrieben werden, wird die Rotverschiebung in den Spektren der Cyclopropanderivate als Hyperkonjugationseffekt gedeutet. Die Hyperkonjugation gestattet die Existenz von ionischen Strukturen, die zur Stabilisierung des normalen und angeregten Zustandes beitragen. Derartige Strukturen, wie z.B. (V) beim Phenylacetylen, (VI) beim Cyclopropylmethylketon und (IX—X) beim i-Cholestadien (VIII), sind jedoch im Vergleich zu den ionischen Strukturen der gewöhnlichen Konjugation [wie z.B. (VII) beim Vinylmethylketon] von geringerer Bedeutung, da zur Lösung

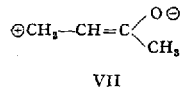
einer Dreiringbindung eine größere Energie erforderlich ist, und weil eine Bedingung für wirksame Resonanz, nämlich eine ebene Lage der beteiligten Atome, in ungesättigten Dreiringverbindungen nicht erfüllt ist.



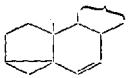
V



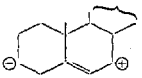
VI



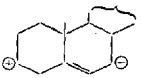
VII



VIII

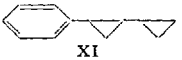


IX



X

SMITH und ROGIER (*228*) untersuchten die physikalischen und chemischen Eigenschaften des 2-Phenyl-dicyclopropyls (XI), um festzustellen, ob auch zwei benachbarte Dreiringe miteinander in Konjugation treten können. Das UV-Spektrum von (XI) (λ_{max} 2220 Å) ist dem Spektrum des Phenylcyclopropans sehr ähnlich und läßt keinen zusätzlichen Konjugationseffekt der beiden Dreiringe erkennen. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis zeigt die Molrefraktion von (XI) keine Exaltation. Das UV-Spektrum des von SLABEY (*213*) dargestellten Dicyclopropyls scheint noch nicht aufgenommen worden zu sein.



XI

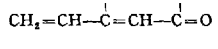
Der Dreiring des Umbellulons (XII) übt nach Messungen von GILLAM und WEST (*91*) einen starken Konjugationseffekt auf die UV-Absorption der Verbindung aus. Das Umbellulonspektrum ist bereits weitgehend dem für das System (XVI) errechneten Spektrum gleich. EASTMAN (*83*) ersetzte die Doppelbindung des Umbellulons in einer mehrstufigen Reaktionsfolge durch einen zweiten Dreiring und gelangte so zu dem tricyclischen Keton (XIV), welches das chromophore System (XV) enthält. (XV) kann als ein Analogon des Cyclopentadienons aufgefaßt werden. Das UV-Absorptionsspektrum von (XIV) unterscheidet sich nicht grundlegend von dem des Dihydroumbellulons (XIII). Daraus geht hervor, daß in dem System (XV) keine Konjugation, die beide Dreiringe einschließt, vorhanden ist. Der Autor deutet die spektroskopischen Eigenschaften von (XII) und (XIV) auf der Grundlage der von ROBERTS (*173*) vorgeschlagenen nicht-klassischen Struktur des Cyclopropylmethylcarbeniumions (vgl. S. 489).

XII

XIII

XIV

XV



XVI

Die UR-Spektren von Cyclopropanverbindungen zeigen in vielen Fällen charakteristische Absorptionsbanden, die einen Nachweis des

Dreirings in einer unbekannten Substanz ermöglichen. DERFER, PICKETT und BOORD (*24*) sowie SLABEY (216) untersuchten die UR-Spektren einer größeren Anzahl einfacher Cyclopropanderivate und stellten bei fast allen die Anwesenheit einer Absorptionsbande mittlerer Intensität im Bereich von 9,5 bis 10 μ fest, die sie dem Cyclopropanring zuordneten. Da jedoch Hydroxyl- und Estergruppen in diesem Bereich sehr stark absorbieren, gestattet diese Bande keinen sicheren Nachweis des Dreirings bei Gegenwart solcher Gruppen. Nach COLE (51), (*52*) eignet sich auch die Absorption der CH-Valenzschwingung bei 3,27 bis 3,30 μ zur Identifizierung des Cyclopropanrings. Diese Absorptionsbande erscheint nur, wenn der Dreiring eine freie CH_2-Gruppe besitzt. Die Spektren der einen Cyclopropanring enthaltenden Triterpenverbindungen cyclo-Artenol (*10*), (*237*) und Phyllanthol (*11*), (*12*) weisen diese charakteristische Bande auf. Eine CH_2-Gruppe des Dreirings dieser Verbindungen ist demnach unsubstituiert. WIBERLEY und BUNCE (*255*) studierten ebenfalls die CH-Absorption zwischen 3,2 und 3,5 μ. Zur Auflösung der Banden in diesem Bereich ist jedoch ein Calcium- oder Lithiumfluoridprisma erforderlich. JOSIEN und FUSON (*103*), (*104*) und JONES, HUMPHRIES, HERLING und DOBRINER (*102*) beobachteten, daß die UR-Carbonylfrequenz durch einen benachbarten Dreiring herabgesetzt wird. Die Angaben von DERFER und Mitarbeitern, nach denen auch der Cyclobutanring eine charakteristische Absorptionsbande zeigt, wurden später mehrfach kritisiert (*164*). In einem Vierringketon ist die Carbonylbande im Ultrarot nach kürzerer Wellenlänge verschoben (*171*).

JEFFERY und VOGEL (*242*) bestimmten die Molrefraktion- und Parachorwerte einiger einfacher Cyclopropan- und Cyclobutanverbindungen. Die Refraktionsbeiträge des gesättigten Drei- und Vierrings berechnen sich aus diesen Werten zu $R_D = 0{,}614$ (Dreiring) und $R_D = 0{,}317$ (Vierring). SLABEY (*215*) hat jedoch in einer neueren Arbeit nachgewiesen, daß das Inkrement des Dreirings von der Art der Substituenten im Ring abhängig ist. Die Konjugation des Dreirings mit einer ungesättigten Gruppe wird durch eine Exaltation der Molrefraktion angezeigt.

2. Die molekulare Struktur.

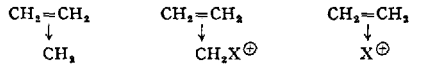
Die Literatur der letzten 10 Jahre verzeichnet eine Reihe interessanter experimenteller und theoretischer Beiträge zur Struktur des Cyclopropanmoleküls. Mit Hilfe physikalischer Untersuchungsmethoden konnte die geometrische Struktur des Cyclopropans weitgehend aufgeklärt werden. Aus den Ultrarot- und RAMAN-Spektren des Kohlenwasserstoffs geht mit großer Sicherheit hervor, daß die Symmetrie des Moleküls durch die klassische Strukturformel richtig wiedergegeben

wird. Die Kohlenstoffatome des Dreirings bilden danach sehr wahrscheinlich die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Winkel durch die auf dem Ring senkrecht stehenden HCH-Ebenen halbiert werden. Dieses Cyclopropanmodell wird insbesondere durch neuere Elektronenbeugungsuntersuchungen von BASTIANSEN und HASSELL (*15*) gestützt. Für die Abstand- und Winkelparameter wurden von diesen Autoren folgende Werte gefunden: C–H = 1,08 Å; C–C = 1,54 Å; < H–C–H = 118,2°; < H–C–C = 116,4°. Bemerkenswert ist die starke Spreizung des H–C–H-Winkels. O'GORMAN und SCHOMAKER (*198*) sowie SPINRAD (*236*) untersuchten die molekulare Struktur von halogenierten Cyclopropanen mittels Elektronenbeugung bzw. Dipolmomentmessungen.

Das Problem der elektronischen Struktur des Cyclopropans wurde in zahlreichen Arbeiten ausführlich erörtert. Die weitgehenden Analogien zwischen Äthylen und Cyclopropan (bzw. deren Derivaten) im chemischen und insbesondere im spektroskopischen Verhalten lassen auf eine Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in beiden Molekülen schließen. Im Äthylen besitzen die Kohlenstoffatome trigonale Konfiguration und betätigen drei ebene bastardisierte sp^2-Valenzen, die Winkel von 120° miteinander bilden. Der H–C–H-Winkel des Cyclopropans hat nicht, wie man erwarten sollte, die Größe des Tetraederwinkels, sondern beträgt nach BASTIANSEN-HASSELL ebenfalls fast 120°. Auch der von LINNETT (*122*) ermittelte Wert der Kraftkonstante der CH-Bindung des Cyclopropans liegt näher dem Wert der CH-Kraftkonstanten des Äthylens als dem der CH_2-Gruppen in Paraffinen. Das Dipolmoment des Cyclopropylchlorids (1,75 D) ist um 0,3 D niedriger als die Momente von Cyclopentylchlorid und Isopropylchlorid. Nach WALSH (*252*) wird der ungewöhnlich niedrige Wert dieses Moments verständlich, wenn man annimmt, daß das C-Atom, welches das Cl-Atom bindet, trigonal ist. Ein trigonales C-Atom ist nämlich im sp^2-Valenzzustand stärker elektronegativ als ein tetraedrisches im sp^3-Zustand. Vinylchlorid und Phenylchlorid haben daher niedrigere Momente als aliphatische Halogenide (vgl. S. 479).

Argumente verschiedenster Art, die noch um einige weitere vermehrt werden können (*205*), führen somit zu der Annahme, daß der Valenz- oder Hybridisierungszustand der C-Atome des Cyclopropans dem trigonalen sp^2-Valenzzustand der olefinischen C-Atome sehr ähnlich ist. Auf dieser Grundlage sind die Analogien von Doppelbindung und Dreiring zu verstehen.

Da in der klassischen Cyclopropanformel der trigonale Zustand der C-Atome nicht zum Ausdruck kommt, schlug WALSH (*250*), (*251*) für



das Cyclopropan eine π-Komplexstruktur (I) vor. Den Symmetrieanforderungen des Moleküls sucht der Autor durch Überlagerung von drei gleichwertigen Strukturen Rechnung zu tragen.

ROBINSON (*186*), (*187*) lehnt die Cyclopropanformel von WALSH jedoch ab, da durch Röntgenstrukturanalyse und andere Methoden zweifelsfrei erwiesen ist, daß die räumliche Umgebung der C-Atome des Cyclopropans und seiner Derivate tetraedrisch ist (freilich nicht regulär tetraedrisch), auch wenn sich die C-Atome in einem trigonalen Valenzzustand befinden mögen. Da die Eigenart der π-Komplexstruktur durch Bastardisierung zudem verlorengeht, besteht nach ROBINSON kein zwingender Grund, die klassische Strukturformel aufzugeben.

Berechnungen mit Hilfe der Molekular-Orbital-Methode führen zu dem Ergebnis, daß die Bindungsenergie des asymmetrischen π-Komplexes (I) mit der für Cyclopropan beobachteten vergleichbar ist (*73*). Nach DEWAR (*74*) sollte man daher erwarten, daß Cyclopropan, wie immer seine elektronische Struktur auch beschaffen sein mag, sich leicht mit kationoiden Reagentien zu π-Komplexen (II) verbindet, die den bekannten π-Komplexen des Äthylens (III) analog sind. Da die Folgereaktionen von (II) und (III) als vergleichbar angenommen werden können, sollte die Richtung der Addition in substituierten Äthylenen und Cyclopropanen entsprechend sein. Das negativste Ring-Kohlenstoffatom sollte $X^{\oplus}$ unter Bildung eines π-Komplexes addieren und das Anion danach an das positivste C-Atom herantreten. Diese Orientierung der Addition wird durch die Erfahrung bestätigt (Regel von MARKOWNIKOW).

SUGDEN (*240*) sowie COULSON und MOFFITT (*64*), (*65*) interpretieren die Bindungsverhältnisse im Cyclopropan auf der Basis der Molekular-Orbital-Theorie. Die neueren Erkenntnisse über die Struktur des Cyclopropans werden in einer Arbeit von WALSH (*252*) eingehend diskutiert.

Über die molekulare Struktur des Cyclobutans und seiner Derivate liegen ebenfalls mehrere neuere Untersuchungen vor. Nach WILSON (*257*) sind die RAMAN- und Ultrarot-Spektren des Cyclobutans am ehesten mit einer ebenen Konfiguration des Vierrings (D_{4h}-Symmetrie) zu vereinbaren. Die von RATHJENS und GWINN (*161*) aus calorischen Daten ermittelte Entropie des Kohlenwasserstoffs stimmt jedoch nicht mit dem Wert überein, welcher unter der Annahme eines ebenen Ringes aus den spektroskopischen Daten errechnet wurde. RATHJENS, FREEMAN, GWINN und PITZER (*162*) interpretieren daher die Spektren des Cyclobutans auf der Grundlage eines nicht-ebenen Kohlenstoffskelets (D_{2v}-Symmetrie). Die Autoren gelangten zu dem Ergebnis, daß die Gleichgewichtskonfiguration des Cyclobutans D_{2v}-Symmetrie aufweist. Da aber die Energieschranke, welche ein nicht-planares Cyclo-

butanmolekül am Umklappen hindert, niedrig ist, gehorcht ein beträchtlicher Teil der Moleküle bereits bei gewöhnlicher Temperatur D_{4h}-Auswahlregeln. Dieses Cyclobutanmodell wird besonders durch Elektronenbeugungsuntersuchungen von DUNITZ und SCHOMAKER (*197*) gestützt. LEMAIRE und LIVINGSTON (*119*) haben ebenfalls durch Elektronenbeugung gezeigt, daß der Kohlenstoff-Vierring im Octafluorcyclobutan nicht eben ist.

3. Zusammenhänge zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cycloalkylderivaten und Ringgröße.

a) Elektrische Eigenschaften. Die kleinen Ringe, insbesondere der Dreiring, nehmen zwischen gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen insofern eine Mittelstellung ein, als sie charakteristische Merkmale beider Typen in sich vereinen. In einer homologen Reihe von Äthylen-(Cycloäthan), Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexanderivaten beobachtet man daher im allgemeinen keine sprunghaften Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es ist durch frühere Arbeiten bekannt, daß bei den Cycloalkanen die Leichtigkeit der Ringöffnung durch Wasserstoff, Bromwasserstoff und Brom, die Verbrennungswärme je CH_2-Gruppe (*105*), (*107*) die Molrefraktion (*242*) und die RAMAN-Frequenz der total symmetrischen CH-Valenzschwingung zumindest bei den ersten vier Gliedern der Reihe stetige Funktionen der Ringgröße darstellen.

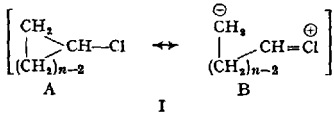
ROBERTS und CHAMBERS (*176*) ermittelten neuerdings die Ionisationskonstanten der Cycloalkylcarbonsäuren (K_S), Cycloalkylamine und Cycloalkyldimethylamine (K_B), die Geschwindigkeitskonstanten (k_2) der Reaktion zweiter Ordnung von Cycloalkylcarbonsäuren mit Diphenyldiazomethan, die Dipolmomente der Cycloalkylbromide und die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen der Cycloalkylchloride und -bromide. Alle diese Eigenschaften ändern sich annähernd kontinuierlich mit der Ringgröße der untersuchten Cycloalkylderivate. Die Ionisationskonstanten K_S der Cycloalkylcarbonsäuren nehmen zu beim Übergang von Cyclohexancarbonsäure zu Acrylsäure, und es besteht eine direkte Parallele zwischen K_S und k_2. Cyclopropan- und Cyclobutancarbonsäure nehmen eine deutliche Mittelstellung ein zwischen Acrylsäure und den Säuren der gewöhnlichen Ringe. In den Cycloalkylbromiden verringert sich das Dipolmoment stetig mit fallender Ringgröße (Tabelle 3). Denselben Gang beobachtet man auch bei den Ionisationskonstanten der Cycloalkylamine und Cycloalkyldimethylamine.

Die Autoren schließen aus ihren Ergebnissen auf einen allgemeinen elektronenanziehenden Effekt der Cycloalkylgruppen, welcher in folgender Weise von der Ringgröße abhängig ist: Cyclopropyl>Cyclobutyl

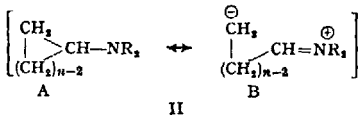
>Cyclopentyl~Cyclohexyl. Ein derartiger Effekt leitet sich auch aus den theoretischen Überlegungen von WALSH (vgl. S. 476) her, nach denen die äußeren Bindungen in kleinen Ringen (hauptsächlich im Dreiring) mehr sp^2-Charakter haben, und die Ringatome stärker elektronegativ sind als die der größeren Ringe. Die Werte der Dipolmomente und Basenkonstanten können durch solch eine elektronenanziehende Kraft der Ringatome, die mit einer Delokalisierung der freien Elektronenpaare an Halogen und Stickstoff verbunden ist, erklärt werden. Die Delokalisierung läßt sich durch die Resonanzstrukturen (I_B) und (II_B) ausdrücken. Derartige Strukturen wurden ursprünglich von ROGERS und ROBERTS (*170*) postuliert, um das niedrige Dipolmoment des Cyclopropylchlorids verständlich zu machen (vgl. S. 476).

Tabelle 3. *Molrefraktionen, Polarisationen und Dipolmomente von Cycloalkylbromiden.*

Ringgröße	MR_D	P_∞ (25°)	μ, DEBYE
3	21,90	80,2	1,69
4	26,86	116,2	2,09
5	30,87	126,3	2,16
6	35,65	144,2	2,31



I



II

(I_B) und (II_B) entsprechen ganz den ionischen Resonanzstrukturen, die für die Unterschiede der Dipolmomente von Phenyl- und Cyclohexylhalogeniden und der Basenstärken der entsprechenden Amine verantwortlich gemacht werden. Der Beitrag von (I_B) zur Struktur der Cycloalkylchloride ist beim Cyclopropylchlorid am bedeutendsten, da die Energie zur Lösung einer C—C-Bindung im Dreiring am niedrigsten ist. Mit steigender Ringgröße nimmt der Grad der Delokalisierung ab und ändert sich bei $n \gtrsim 5$ praktisch nicht mehr.

b) Solvolytische Reaktionsfähigkeit. ROBERTS und CHAMBERS (*177*) sowie BROWN und Mitarbeiter (*28*), (*29*) untersuchten die Frage, wie die chemische Reaktionsfähigkeit der Cycloalkylverbindungen mit der Ringgröße zusammenhängt. Die erstgenannten Forscher studierten hauptsächlich das Verhalten von Cycloalkyl-p-toluolsulfonaten und -halogeniden (3—6-Ring) in nucleophilen Substitutionsreaktionen vom S_N1 und S_N2-Typ. Als Beispiel einer Ionisierungsreaktion (S_N1) wählten sie die Acetolyse von Cycloalkyl-p-toluolsulfonsäureestern. Aus der Kinetik dieser Solvolysereaktion leitet sich für die Leichtigkeit der Ionisierung der Ester folgende Ordnung ab: Cyclopentyl~Cyclobutyl> Cyclohexyl≫Cyclopropyl (Tabelle 4).

Die Reihenfolge der Hydrolysekonstanten der entsprechenden Chloride ist ähnlich. Eine Ausnahme macht hier das Cyclobutylchlorid,

Tabelle 4. *Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten von Cycloalkyl-p-toluolsulfonaten (RX) in Eisessig (1% Essigsäureanhydrid enthaltend); RX und Kaliumacetat sind annähernd 0,1 molar.*

R	Temperatur (°C)	k_1, hr^{-1}	Relative Konstanten bei 60° (extrapoliert)	Reaktionsprodukte
Cyclopropyl	175	0,254	$2 \cdot 10^{-6}$	Allylacetat (100%)
Cyclobutyl	55,1	0,274	14	Cyclopropylmethylacetat (65%), Cyclobutylacetat (22%), Allylmethyl-p-toluolsulfonat (13%)
Cyclopentyl	55,1	0,291	16	Cyclopentylacetat (61%) Cyclopenten (39%)
Cyclohexyl	80,0	0,385	1	Cyclohexylacetat (15%) Cyclohexen (85%)

das noch reaktionsfähiger ist als Cyclopentylchlorid (Tabelle 5). Auch die Hydrolyse der Cycloalkylchloride gehorcht wahrscheinlich einem S_N1-Mechanismus.

Bei den Cyclopropyl- und Cyclobutylderivaten wird die Solvolysereaktion von einer Umlagerung begleitet. So entsteht bei der Acetolyse von Cyclopropyl-p-toluolsulfonat nicht Cyclopropyl-, sondern Allylacetat. Es ist nicht sicher, ob hierbei das Cyclopropylkation als Zwischenprodukt auftritt. Die geringe Reaktionsfähigkeit des Cyclopropyl-p-toluolsulfonates macht es andererseits unwahrscheinlich, daß das verhältnismäßig stabile Allylkation in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe direkt gebildet wird. Cyclobutyl-p-toluolsulfonat ergibt Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylacetat sowie Allylmethyl-p-toluolsulfonat. (Über die Struktur der kationischen Zwischenprodukte vgl. S. 489.) Ohne Umlagerung verläuft dagegen die von BROWN und BORKOWSKI (*29*) studierte S_N1-Solvolyse des 1-Chlor-1-methylcyclobutans. In der Reihe der tertiären 1-Chlor-1-methylcycloalkane ist die solvolytische Reaktionsfähigkeit des Vierringderivats auch tatsächlich wesentlich geringer als die der höheren Homologen.

Tabelle 5. *Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten von Cycloalkylchloriden (RCl) in Äthanol-Wasser (50:50) bei 95°.*

R	k_1, hr^{-1}	Relative Konstanten
Cyclopropyl	0,0005	0
Cyclobutyl	1,36	41
Cyclopentyl	0,48	15
Cyclohexyl	0,033	1

Bei Cyclopentyl- und Cyclohexylderivaten beobachtet man keine Umlagerung. Statt dessen werden beträchtliche Mengen Cyclopenten und Cyclohexen erhalten.

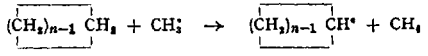
Die obigen Reihenfolgen der Reaktionsfähigkeit von Cycloalkyl-p-toluolsulfonsäureestern und -chloriden in Solvolysereaktionen (S_N1-Mechanismus) sind insofern ungewöhnlich, als hier die bei Cycloalkylderivaten normalerweise vorhandene Abstufung der physikalischen und che-

mischen Eigenschaften mit der Ringgröße nicht besteht. Das extrem geringe Reaktionsvermögen von Cyclopropyl-p-toluolsulfonat und -chlorid hat wahrscheinlich dieselbe Ursache wie die Reaktionsträgheit von Vinyl- und Arylverbindungen. Für die abnorm hohe Reaktivität der Cyclobutylderivate gibt es noch keine ganz befriedigende Erklärung. Möglicherweise ist das Cyclobutylcarbeniumion unerwartet stabil; doch ist die Bildung eines anderen besonders beständigen Carbeniumions nicht ausgeschlossen (vgl. S. 489).

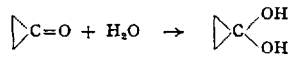
Als typische S_N2-Substitutionsreaktion wurde die Umsetzung von Cycloalkylbromiden mit Jodidion in Aceton untersucht. Drei-, Vier- und Fünfringderivat zeigen hier eine stetige Änderung der Reaktionsfähigkeit. Die Cyclohexylverbindung verhält sich dagegen anomal.

BROWN, FLETCHER und JOHANNESEN (*28*) machen hauptsächlich sterische Faktoren für den Einfluß der Ringgröße auf das chemische Verhalten von Cycloalkylverbindungen verantwortlich. Diese Forscher erklären die Reaktionsträgheit von Cyclopropyl- und Cyclobutylderivaten in S_N1- und S_N2-Reaktionen durch die von BROWN und GERSTEIN (*30*) aufgestellte I-strain-Theorie. Unter I-strain verstehen die Autoren die Änderung der inneren Spannung, die durch den Koordinationszahlwechsel des an einer chemischen Reaktion beteiligten Ringatoms hervorgerufen wird. Bei S_N1- und S_N2-Substitutionen am Kohlenstoff fällt bzw. steigt im Übergangszustand die Koordinationszahl des in den Substitutionsvorgang einbezogenen C-Atoms von vier auf drei bzw. von vier auf fünf. In beiden Reaktionstypen erfahren die Bindungswinkel, welche dieses C-Atom mit den drei restlichen passiven Gruppen bildet, im Übergangszustand eine Ausweitung auf 120°. Wenn ein derartiges C-Atom Glied eines Drei- oder Vierrings ist, dann ist die Ringspannung im Übergangszustand größer als im Ausgangszustand mit tetraedrischer Konfiguration, und es ist somit verständlich, daß S_N1- und S_N2-Reaktionen bei Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten weniger leicht stattfinden als bei den analogen Verbindungen mit größerer Ringgliederzahl.

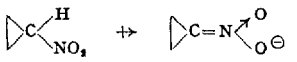
Auch radikalische Reaktionen, in denen die Homolyse einer kovalenten Bindung die geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist, sollten bei kleinen Ringen erschwert sein, da das intermediäre freie Radikal gleich dem kationischen Zwischenprodukt der S_N1-Reaktion die Koordinationszahl 3 besitzt, eben gebaut ist und Bindungswinkel von 120° aufweist. TROTMAN-DICKENSON und STEACIE (*238*) studierten die Kinetik der Reaktion von Cycloalkanen mit Methylradikalen und beobachteten tatsächlich folgende Ordnung der relativen Geschwindigkeitskonstanten: 5-Ring>6-Ring>4-Ring>3-Ring.



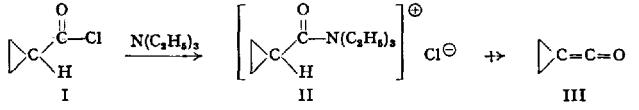
Die Erhöhung der Koordinationszahl eines Ringkohlenstoffatoms von 3 auf 4 führt dagegen zu einer Verminderung der Ringspannung in Drei- und Vierringverbindungen. Reaktionen, die mit einer solchen Änderung der Koordinationszahl verbunden sind, wie z. B. Anlagerungen an Carbonylverbindungen sollten deshalb bei kleinen Ringen begünstigt sein. Erwartungsgemäß reagiert Cyclobutanon sehr schnell mit Carbonylreagentien. Cyclopropanon konnte bisher nur in seiner Hydratform isoliert werden (*121*). Wahrscheinlich liegt im Cyclopropanon das Gleichgewicht zwischen Keton und Hydrat als Folge der inneren Spannung praktisch ganz auf der Seite der Hydratform.



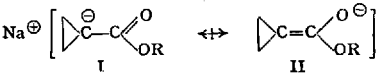
Cyclopropanderivate setzen umgekehrt Reaktionen, die mit einer Erniedrigung der Koordinationszahl eines C-Atoms von 4 auf 3 verknüpft sind, beträchtlichen Widerstand entgegen. So besitzt Nitrocyclopropan nach HASS und SHECHTER (*95*) nur sehr geringe Acidität und vermag selbst in stark alkalischem Medium keine Salze zu bilden.



WALBORSKY (*247*) versuchte durch Einwirkung von Triäthylamin auf Cyclopropancarbonsäurechlorid das noch unbekannte Dimethylenketen (III) darzustellen. Aus Cyclobutancarbonsäurechlorid und den höheren Ringhomologen entstehen unter diesen Reaktionsbedingungen leicht Ketoketene, die zu 1.3-Cyclobutandionderivaten dimerisieren. Es war jedoch nicht möglich aus dem quartären Ammoniumsalz (II) Triäthylaminhydrochlorid abzuspalten.



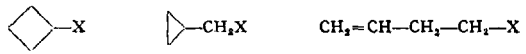
Im Cyclopropancarbonsäureester ist das zur —COOR-Gruppe α-ständige Wasserstoffatom desaktiviert, da die Resonanzstruktur (II) mit exocyclischer Doppelbindung infolge der inneren Spannung keinen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des Anions (I) zu liefern vermag. PIEHL und BROWN (*143*) stellten fest, daß Cyclopropancarbonsäureester selbst mit $NaNH_2$ oder $(C_6H_5)_3CNa$ kein Natriumderivat des Esters gibt. Statt dessen findet ein Austausch der Äthoxygruppe durch den Triphenylmethylrest statt. Diese Reaktionsweise ist für Ester, welche keine α-Wasserstoffatome enthalten charakteristisch.



BROWN und Mitarbeiter versuchen mit der I-strain-Theorie auch das unterschiedliche Reaktionsvermögen der höheren Cycloalkylverbindungen zu erklären. Während die in Drei- und Vierringen vorhandene Spannung im wesentlichen einer Deformation der Bindungswinkel zugeschrieben wird, wird die innere Spannung in gewöhnlichen (5—7) und mittleren Ringen (8—12) hauptsächlich auf Konstellationseffekte zurückgeführt.

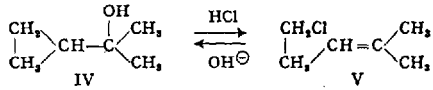
4. Gegenseitige Umwandlungen von Cyclobutyl-, Cyclopropylmethyl- und Homoallylverbindungen.

Die besonderen Bindungsverhältnisse in den kleinen Ringen haben zur Folge, daß zahlreiche Reaktionen, die bei gewöhnlichen Ringen normal verlaufen, bei Cyclopropyl- und Cyclobutylverbindungen mit Strukturveränderungen verbunden sind. Reaktionen, bei denen gegenseitige Umwandlungen von Cyclobutyl- (I), Cyclopropylmethyl- (II) und Homoallylverbindungen (III) beobachtet werden, sind in der Literatur mehrfach erwähnt.



I II III

Eines der bekanntesten Beispiele ist die Umsetzung von Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylamin mit salpetriger Säure, bei der beide Amine in ein Gemisch von Cyclobutanol und Cyclopropylcarbinol übergehen. SMITH und MCKENZIE (*224*) erhielten aus Cyclopropylcarbinol mit Phosphortribromid ein Bromid, dessen GRIGNARD-Verbindung mit Kohlendioxyd nicht Cyclopropyl-, sondern Allylessigsäure ergab. Aus Cyclopropyldimethylcarbinol (IV) entsteht mit Chlorwasserstoffsäure das Homoallylderivat (V), das unter dem Einfluß von schwachem Alkali (IV)



IV V

wieder zurückbildet. Analogen reversiblen Umlagerungen begegnet man in Cholesteryl- und Dehydronorbornylderivaten (vgl. S. 486). ROBERTS und MAZUR (*172*) untersuchten eine größere Anzahl derartiger Reaktionen und stellten bei folgenden Umsetzungen partielle oder vollständige Umwandlungen des Kohlenstoffgerüstes fest:

Photochlorierung von Methylcyclopropan in der Gasphase; Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Thionylchlorid, LUCAS-Reagens (Lösung von $ZnCl_2$ in konz. HCl), Phosphortribromid und Bromwasserstoffsäure; Spaltung von Cyclopropylmethyl-triäthylsilyläther mit Thionylchlorid; Umsetzung von Cyclobutanol mit Thionylchlorid und LUCAS-Reagens; Umsetzung von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Allylmethylamin mit salpetriger Säure; Hydrolyse und Acetolyse

von Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylchlorid; Umsetzung von N-Cyclopropylmethyl- und N-Cyclobutylbenzamiden mit Phosphorpentabromid; und GRIGNARD-Reaktionen von Cyclopropylmethylhalogeniden.

Folgende Reaktionen verliefen ohne Umwandlung:

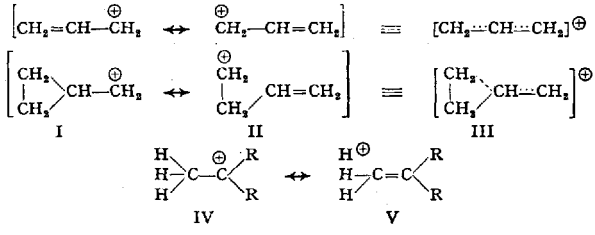
Umsetzung von Allylcarbinol mit Thionylchlorid und Phosphortribromid; Photochlorierung von Cyclobutan in der Gasphase; und GRIGNARD-Reaktionen von Allylmethyl- und Cyclobutylhalogeniden.

In den letzten Jahren konnten hauptsächlich durch kinetische Untersuchungen tiefere Einblicke in die Mechanismen solcher Reaktionen gewonnen werden. Von einem großen Teil dieser Umlagerungsreaktionen kann angenommen werden, daß sie über Carbeniumionen als Intermediärprodukte verlaufen. Die solvolytische Reaktionsfähigkeit von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallylhalogeniden und -p-toluolsulfonaten gibt qualitativen Aufschluß über die relative Stabilität der entsprechenden intermediären Carbeniumionen. In Tabelle 6 sind die Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten einiger Halogenide zusammengestellt.

Tabelle 6. *Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten von Halogeniden in Äthanol-Wasser (50:50).*

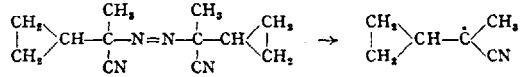
Halogenid	Temperatur (°C)	k_1, hr^{-1}
Allylmethylchlorid	90	0,0060
Cyclobutylchlorid	50	0,17
Cyclopropylmethylchlorid . . .	50	0,45
Crotylchlorid	50	0,011
Cyclobutylbromid	25	0,15
Cyclopropylmethylbromid . . .	25	0,34
Allylbromid	25	0,13

Unerwartet hoch sind die Reaktionskonstanten der Cyclopropylmethylhalogenide, die sogar die Werte analog konstituierter Allylverbindungen übertreffen. Allylmethylchlorid reagiert vergleichsweise unmeßbar langsam. Die beträchtliche Reaktionsfähigkeit der Cyclopropylmethylderivate hängt ursächlich eng mit dem Doppelbindungs-Charakter des Dreirings zusammen. Infolge der Beweglichkeit der Dreiring-Bindungselektronen wird das Cyclopropylmethylkation (I) auf ähnliche Weise wie das Allylkation durch Resonanz stabilisiert. Zum Unterschied vom Allylkation sind die Grenzstrukturen des Cyclopropylmethylkations jedoch energetisch nicht gleichwertig.



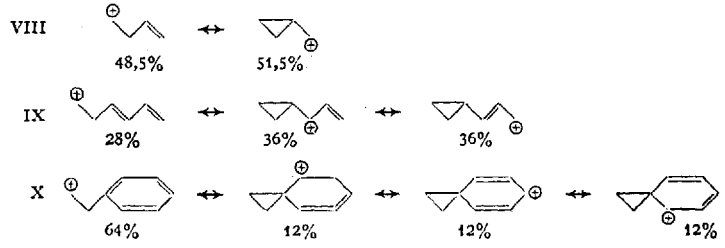
Die Resonanzstabilisierung des Cyclopropylmethylkations durch Einbeziehung der σ-Elektronen des Dreirings ist analog der Stabilisierung von alkyl-substituierten Carbeniumionen durch Hyperkonjugation (IV—V). Hyperkonjugationsstrukturen vom Typ (II) wurden bereits früher zur Erklärung der UV-Spektren von $\alpha.\beta$-ungesättigten Cyclopropanverbindungen postuliert (vgl. S. 474).

OVERBERGER und LEBOVITS (*141*) folgern aus der Kinetik der Zersetzung des Azodinitrils (VI), daß das intermediäre Radikal (VII) ebenfalls durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hyperkonjugation stabilisiert ist.



VI VII

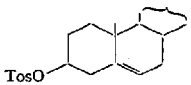
Die nicht-klassische Struktur (III) kann auch als bastardisiertes Homoallylkation (II) aufgefaßt werden. (II) unterscheidet sich vom Allylkation durch eine Methylengruppe, die zwischen das kationische Zentrum und das π-Elektronensystem der Doppelbindung eingefügt ist. WINSTEIN und SIMONETTA (*262*) haben die Resonanzstabilisierung eines Carbeniumions, das β-ständig zu einer Vinyl-, Dienyl- und Phenylgruppe ist, mittels einer halb-empirischen Molekular-Orbital-Methode zu 6; 10 bzw. 4 Kcal/Mol abgeschätzt (VIII—X). Zum Vergleich sei die Delokalisierungsenergie des Allylkations angeführt, die 16,4 Kcal/Mol beträgt. Die Berechnungen dieser Forscher zeigen, daß eine Methylengruppe nur ein geringes Hindernis für eine 1.3-Wechselwirkung (Homoallylresonanz) zwischen zwei ungesättigten Zentren darstellt.



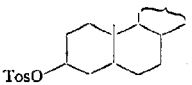
Stabilisierung durch 1.3-Wechselwirkung beobachtet man bei Solvolysereaktionen von ($\gamma.\gamma$-Dimethylallyl)-methyl-, Cholesteryl- und Dehydronorbornylderivaten.

Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Solvolyse von Cholesteryl-p-toluolsulfonat (XI) in Methanol beträgt etwa das 40fache der Konstanten des hydrierten Produktes, des Cholestanyl-p-toluolsulfonates (XII). Das Reaktionsprodukt ist bei Gegenwart von Kaliumacetat i-Cholesterylmethyläther (XIII). Diese Verbindung ist im Vergleich zu Äthern gesättigter Ringsysteme ungewöhnlich reaktionsfähig

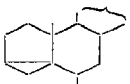
und gibt beim Behandeln mit Kaliumacetat in Eisessig wiederum das normale Cholesterylacetat.



XI

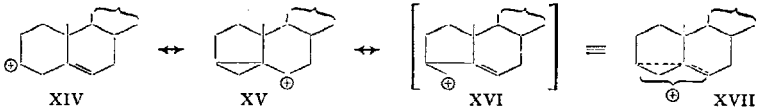


XII



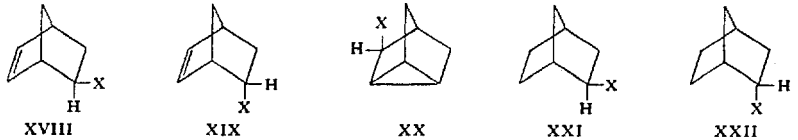
XIII

Die treibende Kraft, die in der Ionisierung von Cholesteryl- und i-Cholesterylderivaten zum Ausdruck kommt, wird am besten durch die Bildung eines mesomeren Cholesterylkations (XVII) erklärt, das gemeinsames Zwischenprodukt beider Reaktionen ist. (XVII) reagiert

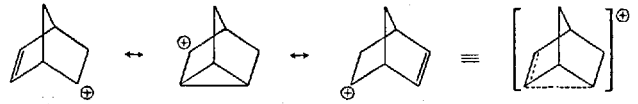

XIV XV XVI XVII

mit nucleophilen Agentien entweder an C_3 oder C_6. Cholesterylverbindungen haben zudem die Eigenart bei gewissen Substitutionen ihre Konfiguration beizubehalten (*259*), (*260*), (*202*).

Der i-Steroidumlagerung analog ist die Bildung von Nortricyclenderivaten (XX) bei Solvolysereaktionen von exo- und endo-Dehydronorbornylhalogeniden und -sulfonaten (XVIII), (XIX). WINSTEIN, WALBORSKY und SCHREIBER (*261*) studierten die Acetolyse von Dehydronorbornyl- und Nortricyclyl-p-brombenzolsulfonaten (X=p—$C_6H_5BrSO_2O$—) und ermittelten für (XVIII), (XIX) und (XX) die relativen Geschwindigkeitskonstanten 7000:1:2000 bei 25°. Wenn man die Konstanten der entsprechenden Norbornylderivate (XXI) und (XXII) zum Vergleich mit heranzieht, ergibt sich folgende qualitative Ordnung der solvolytischen Reaktionsfähigkeiten: XVIII>XX~XXI>XXII~XIX.


XVIII XIX XX XXI XXII

Daraus geht hervor, daß in (XVIII) die Doppelbindung eine treibende Kraft auf die Ionisierung der C—X-Bindung ausübt. Das Isomere (XIX) besitzt dagegen keine günstige Konfiguration für eine Delokalisierung der π-Elektronenwolke der Doppelbindung in der geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierung. Bemerkenswert ist auch die Reaktionsfähigkeit des Nortricyclylderivats (XX). Diese experimentellen Befunde


XXIII XXIV XXV XXVI

machen es wahrscheinlich, daß die treibende Kraft in der Acetolyse von (XVIII) und (XX) in einer Umlagerung zu einem gemeinsamen nicht-klassischen Ion (XXVI) (kanonische Strukturen (XXIII) bis (XXV) zu suchen ist.

Nach kinetischen Untersuchungen von ROBERTS, BENNET und ARMSTRONG (*182*), (*183*) ist die Reaktionsfähigkeit von Nortricyclylbromid (XX) (X=Br) verhältnismäßig gering im Vergleich zu der von Cyclopropylmethyl- und i-Cholesterylderivaten. Das Nortricyclylkation bildet sich demnach weniger leicht als das Cyclopropylmethyl- und i-Cholesterylkation. Diese Tatsache führt zu der Annahme, daß die räumliche Orientierung des Dreirings zum kationischen Zentrum von Bedeutung ist für den Grad der Resonanzstabilisierung dieser Ionen durch die Strukturen (XXIII) bis (XXV), (I), (II) und (XIV), (XV). Die relativ geringe Reaktionsfähigkeit des Nortricyclylkations wird verständlich, wenn man mit den Autoren annimmt, daß die Hyperkonjugation in einem planaren Carbeniumion einer Überlappung des vakanten p-orbitals des kationischen Kohlenstoffs mit den orbitals der σ-Bindungen des benachbarten Kohlenstoffatoms zuzuschreiben ist. Das Modell des Cyclopropylmethylkations (Abb. 1) zeigt, daß wahrscheinlich nur ein σ-orbital, der am positiven Kohlenstoff haftenden Cyclopropylgruppe an der Stabilisierung des Ions beteiligt ist. Im Nortricyclylkation (Abb. 2) ist diese Resonanzstabilisierung sterisch behindert, da die Dreiringbindungen mit dem vakanten p-orbital einen Winkel von 60° bilden. Das i-Cholesterylkation läßt sich durch das Modell (Abb. 3) darstellen, wenn man den i-Cholesterylderivaten die Sesselform des Ringes B zuordnet. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß die 3.5-Dreiringbindung eine besonders günstige räumliche Lage für eine wirksame Überlappung mit dem vakanten p-orbital einnimmt. Das Modell gibt somit die Resonanzstabilisierung des i-Cholesterylkations richtig wieder. Die 4.5-Bindung ist dagegen ungünstig orientiert für eine wirksame Überlappung. Daher kann die Resonanzstruktur (XVI) keinen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des i-Cholesterylkations liefern. Damit steht in Einklang, daß bisher bei Umsetzungen von Cholesteryl- und i-Cholesterylderivaten keine Reaktionsprodukte, die sich von (XVI) ableiten, aufgefunden wurden.

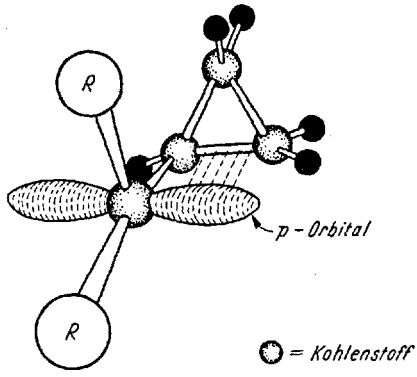


Abb. 1. Cyclopropylmethylkation.

Die bemerkenswerte Leichtigkeit, mit der sich Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylderivate in Carbeniumionenreaktionen ineinander umwandeln, sowie die große solvolytische Reaktionsfähigkeit der Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylhalogenide und -sulfonate führten zu der

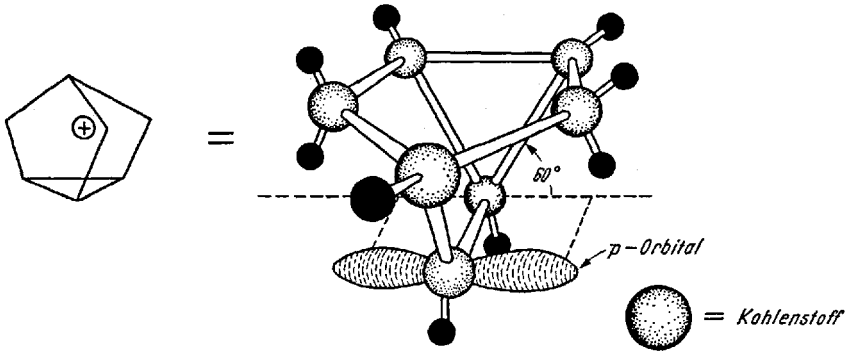


Abb. 2. Nortricyclylkation.

Vermutung, daß in diesen Reaktionen ein gemeinsames kationisches Zwischenprodukt auftritt. BERGSTROM und SIEGEL (*203*) formulieren dieses intermediäre Kation als Resonanzbastard (XXVII) bis (XXIX).

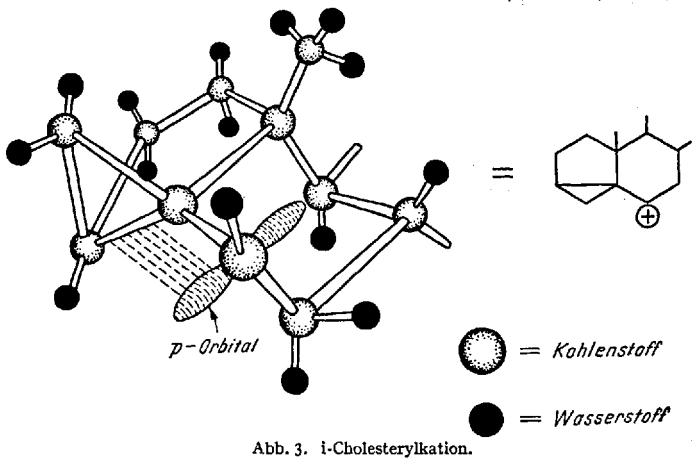
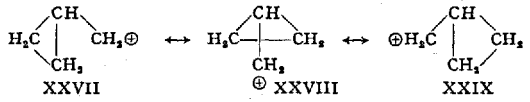


Abb. 3. i-Cholesterylkation.

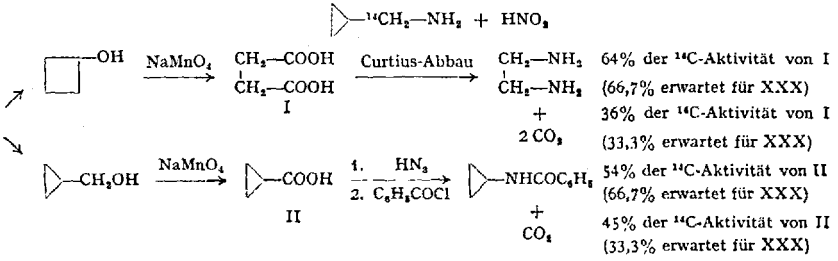
Eine derartige symmetrische Struktur, in welcher die drei Methylengruppen gleichwertig sind, würde auch die Resonanzstabilisierung des



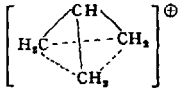
XXVII ⊕ XXVIII XXIX

Cyclopropylmethylkations besser erklären als die ursprüngliche Formulierung (I)—(III).

ROBERTS und MAZUR (*173*) studierten die Reaktionen von ^{14}C-markierten Cyclopropylmethylderivaten und konnten nachweisen, daß die drei Methylengruppen tatsächlich äquivalent sind. Die Gleichwertigkeit der Methylengruppen geht aus dem folgenden Reaktionsschema hervor:



Auf Grund dieser Ergebnisse schlagen die Autoren für das kationische Zwischenprodukt die nicht-klassische tetraedrische Struktur (XXX) vor.



XXX

Nach DEWAR (*75*) kann (XXX) auch im Sinne der Molekular-Orbital-Theorie interpretiert werden, wenn man annimmt, daß alle C-Atome die gewöhnlichen sp^3-orbitals betätigen und die CH-Gruppe durch σ-Bindungen mit den drei Methylengruppen verknüpft ist. Die C-Atome der Tetraederbasis sind durch eine „three-center bond", die durch Überlappung der drei überzähligen sp^3-orbitals zustande kommt, miteinander verbunden (Abb. 4). Die Zahl der Elektronen reicht gerade aus, um alle bindenden orbitals zu besetzen. Das der Struktur (XXX) entsprechende freie Radikal oder Anion würde dagegen ein bzw. zwei Elektronen in nicht-bindenden orbitals enthalten. Tatsächlich wurden bisher auch keine gegenseitigen Umwandlungen von Cyclopropylmethyl- und Cyclobutylderivaten in radikalischen und anionischen Reaktionen beobachtet.

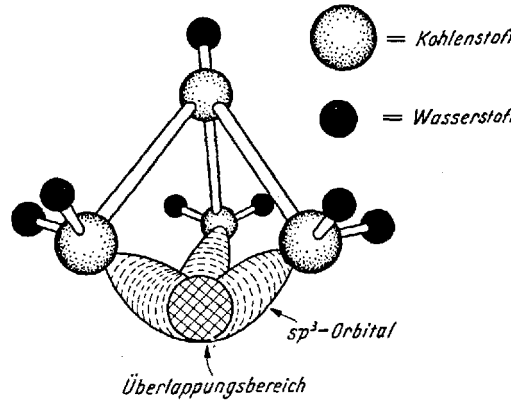


Abb. 4. Modell der nicht-klassischen tetraedrischen Struktur XXX. (Nach DEWAR.)

Herrn Professor Dr. R. CRIEGEE danke ich sehr für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für wertvolle Ratschläge bei der Abfassung des Manuskripts.

Literatur.

1. ALDER, K., u. F. BROCHHAGEN: Synthese von Nortricyclen-Derivaten. Chem. Ber. **87**, 167 (1954).
2. —, u. H. A. DORTMANN: Über substituierende Addition und Diensynthese beim Methylencyclobutan. IX. Mitt. über substituierende Addition. Chem. Ber. **85**, 566 (1952).
3. — — Über eine neue Synthese des Cyclooctatriens-1.3.5. Chem. Ber. **87**, 1492 (1954).
4. —, u. G. JACOBS: Über Diensynthesen mit Cycloheptatrien-1.3.5. Chem. Ber. **86**, 1528 (1953).
5. —, u. O. ACKERMANN: Über die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Allen. Chem. Ber. **87**, 1567 (1954).
6. BAKER, W., M. P. V. BOARLAND and J. F. W. MCOMIE: Preparation and Reactions of Diphenylene. J. chem. Soc. [London] **1954**, 1476.
7. BARNEY, A. L., and T. L. CAIRNS: α,α-Difluoroglutaric Acid. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3193 (1950).
8. BARRICK, P. L.: Heptafluoromonochlorocyclobutane and Process of Making Same. U.S.P. 2.427.116 (1947).
9. —, and R. D. CRAMER: Polyfluoro Four-Carbon Atom Ring Carboxylic Acids and Derivatives. U.S.P. 2.441.128 (1948).
10. BARTON, D. H. R.: Triterpenoids. Part III. cycloArtenone, a Triterpenoid Ketone. J. chem. Soc. [London] **1951**, 1444.
11. —, and P. DE MAYO: Triterpenoids. Part XIII. Phyllanthol, the First Hexacarbocyclic Triterpenoid. J. chem. Soc. [London] **1953**, 2178.
12. — J. E. PAGE and E. W. WARNHOFF: Triterpenoids. Part XVIII. The Constitution of Phyllanthol and cycloArtenol. J. chem. Soc. [London] **1954**, 2715.
13. — A. AEBI and A. S. LINDSEY: Sesquiterpenoids. Part III. The Stereochemistry of Caryophyllene. J. chem. Soc. [London] **1953**, 3124.
14. —: ROBINSON and RODD's The Chemistry of Carbon Compounds, Vol. II B. The Sesquiterpenoids. Amsterdam: Elsevier Publ. Corpn. 1953. Chapter XIV., p. 651.
15. BASTIANSEN, O., u. O. HASSELL: The Structure of Cyclopropane. Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **6**, 71 (1946).
16. BENSON, R. E., and T. L. CAIRNS: Some New Reactions of Cyclooctatetraene. J. Amer. chem. Soc. **72**, 5355 (1950).
17. BLOMQUIST, A. T., and J. KWIATEK: The Addition of Ketene to Cyclic Conjugated Dienes. J. Amer. chem. Soc. **73**, 2098 (1951).
18. BOEKELHEIDE, V., and S. L. FRIESS: Some Observations on Certain Cyclooctatetraene Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **71**, 4145 (1949).
19. BOORD, C. E., J. M. DERFER, K. W. GREENLEE and R. VAN VOLKENBURGH: A Synthesis of Vinylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **71**, 3595 (1949).
20. — — — — The Synthesis of Some Cyclopropane Hydrocarbons from Methyl Cyclopropyl Ketone. J. Amer. chem. Soc. **71**, 172 (1949).
21. — — — and R. G. KELSO: The Synthesis and Properties of 1.1.2-Trimethylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **74**, 287 (1952).
22. — — — R. A. CRAIG and R. W. SHORTRIDGE: The Synthesis of Some Cyclopropane and Spirane Hydrocarbons. J. Amer. chem. Soc. **70**, 946 (1948).
23. — — — A New Synthesis of Monoalkylcyclobutanes; Reduction of Neopentyl Type Tribromides. J. Amer. chem. Soc. **71**, 175 (1949).

24. Boord, C. E., J. M. Derfer, and E. E. Pickett: Infrared Absorption Spectra of Some Cyclopropane and Cyclobutane Hydrocarbons. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2482 (1949).
25. — — K. W. Greenlee and J. T. Gragson: The Synthesis and Properties of Methylenecyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 3344 (1953).
26. Bridson-Jones, F. S., G. D. Buckley, L. H. Cross and A. P. Driver: Oxidation of Organic Compounds by Nitrous Oxide. Part I. J. chem. Soc. [London] **1951**, 2999.
27. Brooks, B. T., and G. Wilbert: The Reaction of Cyclopentadiene and Ketene. J. Amer. chem. Soc. **63**, 870 (1941).
28. Brown, H. C., R. S. Fletcher and R. B. Johannesen: I-Strain as a Factor in the Chemistry of Ring Compounds. J. Amer. chem. Soc. **73**, 212 (1951).
29. —, and M. Borkowski: The Effect of Ring Size on the Rate of Solvolysis of the 1-Chloro-1-methylcycloalkanes. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1894 (1952).
30. —, and M. Gerstein: Acid-Base Studies in Gaseous Systems. VII. Dissociation of the Addition Compounds of Trimethylboron and Cyclic Imines; I-Strain. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2926 (1950).
31. Buchman, E. R., M. J. Schlatter and A. O. Reims: Cyclobutane Derivatives. II. The Thermal Decomposition of trans-1.2-Cyclobutane-bis-(trimethyl-ammonium)Hydroxide. J. Amer. chem. Soc. **64**, 2701 (1942).
32. —, and D. R. Howton: Cyclobutane Derivatives. IV. Ziegler Bromination of Methylenecyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **70**, 2517 (1948).
33. — — Cyclobutane Derivatives. V. Ziegler Bromination of Cyclobutene. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3510 (1948).
34. —, and J. C. Conly: The Reaction of Silver Cyclobutanecarboxylate with Bromine. J. Amer. chem. Soc. **75**, 1996 (1953).
35. —, and D. H. Deutsch: The Presumed Synthesis of 1.3-Cyclobutanedicarboxylic Acid by Markownikow and Krestownikow. Experientia **6**, 462 (1950).
36. — J. C. Conly, D. H. Deutsch, W. G. Finnegan, G. I. Fujimoto, H. L. Herzog, D. R. Howton, M. Madoff and H. M. Walborsky: The Preparation of Spirane Hydrocarbons Containing the Cyclobutane Ring. Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol. 1951.
37. —, and W. A. Nevill: Studies Relating to the Free-Radical Chlorination of Cyclobutanecarboxylic Acids. Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol. 1953.
38. —, and H. L. Herzog: The Clemmensen and Wolff-Kishner Reductions of Dimethyl Ketene Dimer. J. org. Chemistry **16**, 99 (1951).
39. Burger, A., and W. L. Yost: Arylcycloalkylamines. I. 2-Phenylcyclopropylamine. J. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 (1948).
40. Burger, B.: Cyclobutan und seine Alkylderivate. D.P. 832750 (1952).
41. Butenandt, A., L. Karlson-Poschmann, G. Failer, U. Schiedt u. E. Biekert: Über die Konstitution der Lumisteroide. Liebigs Ann. Chem. **575**, 123 (1952).
42. Buxton, M. W., and J. C. Tatlow: The Reactions of Highly Fluorinated Organic Compounds. Part V. 1 H:2H-Hexafluorocyclobutane and 1H-Pentafluorocyclobut-1-ene. J. chem. Soc. [London] **1954**, 1177.
43. — D. W. Ingram, F. Smith, M. Stacey and J. C. Tatlow: Organic Fluorides. XIII. The High-temperature Dimersation of Chlorotrifluoroethylene. J. chem. Soc. [London] **1952**, 3830.
44. Carr, E. P., L. W. Pickett and D. Voris: The Absorption Spectrum of Biphenylene. J. Amer. chem. Soc. **63**, 3231 (1941).
45. Cason, J., and R. L. Way: The Preparation of Cyclobutane. J. org. Chemistry **14**, 31 (1949).

46. CASON, J., and C. F. ALLEN: The Preparation of Cyclobutanecarboxylic Acid. J. org. Chemistry **14**, 1036 (1949).
47. CLOKE, J. B., E. STEHR, T. R. STEADMAN and L. C. WESTCOTT: Substituted Butyronitriles. 2-Methylcyclopropanecarbonitrile and the Synthesis of Pyrrolines from γ-Cyanopropyl Ethers. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1587 (1945).
48. —, and T. S. LEARY: 1-α-Naphtylcyclopropanecarbonitrile and Some of its Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1249 (1945).
49. —, and J. C. MURRAY: The Synthesis of Δ^1-Pyrrolines. J. Amer. chem. Soc. **68**, 126 (1946).
50. COFFMAN, D. D., P. L. BARRICK, R. D. CRAMER and M. S. RAASCH: Synthesis of Tetrafluorocyclobutanes by Cycloalkylation. J. Amer. chem. Soc. **71**, 490 (1949).
51. COLE, A. R. H.: Infra-red Spectra of Natural Products. Part II. Compounds Containing the cyclo Propane Ring. J. chem. Soc. [London] **1954**, 3807.
52. — Infra-red Spectra of Natural Products. Part III. cycloArtenol and Phyllanthol. J. chem. Soc. [London] **1954**, 3810.
53. COOK, J. W., G. T. DICKSON and J. D. LOUDON: Colchizine and Related Compounds. Part VI. 3.4.5.6-Dibenz-cyclohepta-1.3.5-triene. J. chem. Soc. [London] **1947**, 746.
54. — G. M. BADGER and A. R. M. GIBB: The Reaction of Ethyl Diazoacetate with Anthracene, 1.2-Benzanthracene and Pyrene. J. chem. Soc. [London] **1951**, 3456.
55. COPE, A. C., and E. C. HERRICK: Synthesis of Bicyclo (4.2.0)octane-7.8-diol, A Derivative of "Cyclooctatetraene Dichloride". J. Amer. chem. Soc. **72**, 983 (1950).
56. —, and M. BURG: Cyclic Polyolefins XIX. Chloro- and Bromocyclooctatetraenes. J. Amer. chem. Soc. **74**, 168 (1952).
57. — A. C. HAVEN jr., F. L. RAMP and E. R. TRUMBULL: Cyclic Polyolefins XXIII. Valence Tautomerism of 1.3.5-Cyclooctatriene and Bicyclo(4.2.0)-octa-2.4-diene. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 (1952).
58. — S. F. SCHAEREN and E. R. TRUMBULL: Cyclic Polyolefins XXX. Reactions of Cyclooctatrienone; Ethoxycyclooctatetraene. J. Amer. chem. Soc. **76**, 1096 (1954).
59. — N. A. NELSON and D. S. SMITH: Cyclic Polyolefins XXXI. Cycloheptatriene and Bicyclo(4.2.0)octa-2.4-diene Derivatives from Cyclooctatetraene and Mercuric Acetate. J. Amer. chem. Soc. **76**, 1100 (1954).
60. COREY, E. J., and H. J. BURKE: Formation of Bicyclo(4.1.0)heptane Derivatives from Eucarvone. J. Amer. chem. Soc. **76**, 5257 (1954).
61. CORNER, E. S., and R. N. PEASE: Kinetics and Mechanism of the Isomerization of Cyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **67**, 2067 (1945).
62. COTTLE, D. L., and J. K. MAGRANE: The Reactions of Epichlorohydrine with the GRIGNARD Reagent. J. Amer. chem. Soc. **64**, 484 (1942).
63. —, and G. W. STAHL: The Reactions of Epichlorohydrin with the GRIGNARD Reagent. Some Derivatives of Cyclopropanol. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1782 (1943).
64. COULSON, C. A., and W. E. MOFFITT: Strain in Non-Tetrahedral Carbon Atoms. J. chem. Physics **15**, 151 (1947).
65. — — The Properties of Certain Strained Hydrocarbons. Philos. Mag **40**, 1 (1949).
66. COYNER, E. C., and W. S. HILLMAN: The Thermal Dimerization of Acrylonitrile. J. Amer. chem. Soc. **71**, 324 (1949).

67. CRAIG, D. P.: Electronic Levels in Conjugated Systems. I. Configuration Interaction in Cyclobutadiene. Proc. Roy. Soc. [London] A **202**, 498 (1950).
68. — cycloButadiene and Some Other pseudoAromatic Compounds. J. chem. Soc. [London] **1951**, 3175.
69. CRIEGEE, R., W. HÖRAUF u. W. D. SCHELLENBERG: Butadienderivate aus Cyclooctatetraen. Chem. Ber. **86**, 126 (1953).
70. —, u. H. WELDES: Unveröffentlicht.
71. —, u. G. SCHLÜTER: Unveröffentlicht.
72. CRISTOL, S. J., and R. L. SNELL: Synthesis of a Nortetracyclene (Tetracycloheptane) Derivative. J. Amer. chem. Soc. **76**, 5000 (1954).
73. DEWAR, M. J. S.: Discussion on the Labile Molecule. Trans. Faraday Soc. 1948.
74. — The Electronic Theory of Organic Chemistry, p. 156. Oxford University Press 1949.
75. — Theoretical Organic Chemistry. Annu. Rep. Progr. Chem. **48**, 121 (1951).
76. DJAKONOW, I. A., u. N. A. LUGOWZOWA: Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit ungesättigten Verbindungen. 7. Mitt. Umsetzung von Diazoessigester mit Vinyläthyläther. Ž. obšč. Chim. **21**, 839 (1951).
77. —, u. N. D. PIROGOWA: Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit ungesättigten Verbindungen. 9. Mitt. Reaktionen von Diazoessigester mit Allylalkohol in Gegenwart von Kupfer. Ž. obšč. Chim. **21**, 1979 (1951).
78. — Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit ungesättigten Verbindungen. 10. Mitt. Untersuchung der Reaktion von Diphenyldiazomethan mit Allylalkohol. Ž. obšč. Chim. **21**, 1986 (1951).
79. —, u. O. W. GUSEWA: Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit ungesättigten Verbindungen. 12. Mitt. Untersuchung der Kondensation von Diphenyldiazomethan und Diazoessigester mit Allylacetat. Ž. obšč. Chim. **22**, 1355 (1952).
80. DOERING, W. V. E., and A. K. HOFFMANN: The Addition of Dichlorocarbene to Olefins. J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).
81. DRAKE, N. L., and T. R. SWEENEY: The Reaction of Phenanthrene with Ethyl Diazoacetate. J. org. Chemistry **11**, 67 (1946).
82. DRYDEN jr., H. L.: A New Synthesis of Cycloheptatriene. J. Amer. chem. Soc. **76**, 2841 (1954).
83. EASTMAN, R. H.: Conjugative Effects of Cyclopropane Rings. I. Synthesis and Properties of 1-Methyl-4-isopropyltricyclo(4.1.0^{1,6}.0^{2,4})heptanon-5. J. Amer. chem. Soc. **76**, 4115 (1954).
84. —, and J. C. SELOVER: Conjugative Effects of Cyclopropane Rings. II. The Preparation and Properties of α-Hydroxyumbellulone. J. Amer. chem. Soc. **76**, 4118 (1954).
85. ERICKSON, J. L., and G. C. KITCHENS: The Cleavage of Beta Diketones. I. Tetramethyl-1.3-Cyclobutanedione. J. Amer. chem. Soc. **68**, 492 (1946).
86. ETTLINGER, M. G.: Structure of Feist's Methylcyclopropene-dicarboxylic Acid. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5805 (1952).
87. FAWORSKAJA, T. A., u. J. P. JAKOWLEW: Untersuchungen auf dem Gebiet tertiärer Alkohole mit Cyclobutylresten. 4. Mitt. Die Einwirkung von Salz- und Schwefelsäure auf Isopropyl-phenylcyclobutylcarbinol. Ž. obšč. Chim. **22**, 1816 (1952).
88. FELDMAN, J., and D. DAVIDSON: The Action of Sulfuric Acid on 1-Phenyl-2-Alkylcyclopropanes. J. Amer. chem. Soc. **66**, 488 (1944).
89. FUSON, R. C., and F. N. BAUMGARTNER: A Comparison of Mesityl Cyclopropyl Ketone and Mesityl Propenyl Ketone. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3255 (1948).

90. FUSON, R. C., and F. N. BAUMGARTNER: Organic Chemistry, An Advanced Treatise. Vol. I. 2. Aufl., hrsg. v. H. GILMAN, S. 102. New York: J. Wiley and Sons, Inc. 1943.
91. GILLAM, A. E., and T. F. WEST: Observations on the Absorption Spectra of Terpenoid Compounds. Part V. Umbellulone. J. chem. Soc. [London] **1945**, 95.
92. GOUBEAU, J., u. J. SANDER: Raman-spectralanalytische Untersuchungen der beim Debromieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe. Chem. Ber. **82**, 176 (1949).
93. GRUNDMANN, CH., u. G. OTTMANN: Über Darstellung und Konstitution der isomeren Cycloheptatriencarbonsäuren. Liebigs Ann. Chem. **582**, 163 (1953).
94. HARMON, J.: Polyfluorinated Cycloparaffins and Process for Producing them. U.S.P. 2.404.374 (1946).
95. HASS, H. B., and H. SHECHTER: Nitration of Cyclopropane in the Vapor Phase; Nitrocyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 1382 (1953).
96. HENNE, A. L., and R. P. RUH: Contrast in the Dimerization of Polychloro- and Polyfluoroethylene. J. Amer. chem. Soc. **69**, 279 (1947).
97. HOFFMAN, H. A., and A. BURGER: The Synthesis of 1.2.3-Cyclopropanetriamine. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5485 (1952).
98. HOFMANN, K., R. A. LUCAS and S. M. SAX: The Chemical Nature of the Fatty Acids of Lactobacillus Arabinosus. J. biol. Chemistry **195**, 473 (1952).
99. HORNER, L., E. SPIETSCHKA u. A. GROSS: Zur Kenntnis der Umlagerungsvorgänge bei Diazoketonen, o-Chinondiaziden und Säureaziden. Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 (1951).
100. — — Vortr. Chemikertreffen Innsbruck 1953, vgl. Angew. Chem. **65**, 259 (1953).
101. JEGER, O., u. G. LARDELLI: Über die Reduktion von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen nach WOLFF-KISHNER. Helv. chim. Acta **32**, 1817 (1949).
102. JONES, R. N., P. HUMPHRIES, F. HERLING and K. DOBRINER: Studies in Steroid Metabolism. XII. The Determination of the Structure of the Side Chains of C-21 Steroids by Spectrometry. J. Amer. chem. Soc. **74**, 2820 (1952).
103. JOSIEN, M. L.: Étude infrarouge de quelques composés stéroides dans la zone de 3 μ. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 131 (1950).
104. —, et N. FUSON: Contribution à l'étude de l'influence d'un cycle propanique par spectrographie infrarouge. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 1511 (1950).
105. KAARSEMAKER, S., and J. COOPS: Heat of Combustion of Cyclobutane. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1365 (1950).
106. — — Thermal Quantities of Some Cycloparaffins. Part I. Synthesis. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 1033 (1951).
107. — — Thermal Quantities of Some Cycloparaffins. Part III. Results of Measurements. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 261 (1952).
108. KIPPING, F. B., and K. B. ALBERMAN: Experiments in the Cyclobutane Series. J. chem. Soc. [London] **1951**, 779.
109. KISTIAKOWSKY, G. B., and S. W. BENSON: The Photochemical Decomposition of Cyclic Ketones. J. Amer. Soc. **64**, 80 (1942).
110. KLOTZ, I. M.: Spectroscopic Evidence for Conjugation in Cyclopropane Systems. J. Amer. chem. Soc. **66**, 88 (1944).
111. KOHLER, E. P., and J. B. CONANT: Studies in the Cyclopropane Series. J. Amer. chem. Soc. **39**, 1404 (1917).
112. KRUG, R. C., L. W. SMITH and C. E. FRY: Brommethylcyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3222 (1954).

113. KUIVILA, H. G., and W. L. MASTERTON: The Reaction between Cyclobutylcarbinol and Phosphorus Tribromide. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4953 (1952).
114. LABER, G.: Eine unerwartete Reaktion von Dicyclohexenyl mit Bromwasserstoff. Liebigs Ann. Chem. **588**, 79 (1954).
115. LACHER, J. R., A. BÜCHLER and J. D. PARK: The Infra-red Absorption Spectra of Cis- and Trans-1.2-Dichlorohexafluorocyclobutane. J. chem. Physics **20**, 1014 (1952).
116. — G. W. TOMPKIN and J. D. PARK: The Kinetics of the Vapor Phase Dimerization of Tetrafluoroethylene and Trifluoroethylene. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1693 (1952).
117. — J. D. PARK and M. L. SHARRAH: Action of an Alcohol on Perfluorocyclobutene. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2337 (1949).
118. LANKELMA, H. E., J. D. BARTLESON and R. E. BURK: The Preparation and Identification of Alkylcyclopropanes: 1.1.2-Trimethylcyclopropane and 1.2-Dimethyl-3-ethylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **68**, 2513 (1946).
119. LEMAIRE, H. P., and R. L. LIVINGSTON: The Molecular Structures of Octafluorocyclobutane and of Methylcyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5732 (1952).
120. LEWINA, R. J., u. B. M. GLADSTEIN: Synthese von Kohlenwasserstoffen. 22. Mitt. Umwandlung von Dienkohlenwasserstoffen in Cyclopropane. Ž. obšč. Chim. **22**, 585 (1952).
121. LIPP, P., J. BUCHKREMER u. H. SEELES: Studien in der Cyclopropanreihe. Cyclopropanon. Liebigs Ann. Chem. **499**, 23 (1932).
122. LINNETT, J. W.: Structure of Ethylene Oxide and Cyclopropane. Nature **160**, 162 (1947).
123. LINSTEAD, R. P., R. W. KIERSTEAD and B. C. L. WEEDON: cycloPropanes. Part I. The Malonate Condensation with 1.4-Dibromobut-2-ene. A Convenient New Route to Vinylcyclopropane Derivatives. J. chem. Soc. [London] **1952**, 3610.
124. — — — cycloPropanes. Part II. The Addition of Ethylsodiomalonate to Ethyl cycloPropane-1.1-dicarboxylate and its 2-Vinyl Derivative. J. chem. Soc. [London] **1952**, 3616.
125. — — — — cycloPropanes. Part III. The Condensation of 1.4-Dibromo-but-2-ene with Ethyl Cyano- and Acetoacetate. J. chem. Soc. [London] **1953**, 1799.
126. — — — — cycloPropanes Part. IV. A New Route to Some bicyclo(3.1.0)-Hexene Derivatives. J. chem. Soc. [London] **1953**, 1803.
127. LIPPINCOTT, E. R.: The Raman Spectra of Nortricyclene. J. Amer. chem. Soc. **73**, 2001 (1951).
128. LOTHROP, W. C.: Biphenylene. J. Amer. chem. Soc. **63**, 1187 (1941).
129. — 1.8-Dimethyl and 2.7-Dimethoxybiphenylene. J. Amer. chem. Soc. **64**, 1698 (1942).
130. MARIELLA, R. P., R. C. FERRIS and L. F. A. PETERSON: The Synthesis and Spectrum of 2-Cyclopropylpyridine. J. Amer. chem. Soc. **70**, 1494 (1948).
131.—, and R. R. RAUBE: Ultraviolet Absorption Spectra of Alicyclic Compounds. II. Methyl Cycloalkyl Ketones. J. Amer. chem. Soc. **74**, 518 (1952).
132. — — Ultraviolet Absorption Spectra of Alicyclic Compounds. III. Phenyl Cycloalkyl and Styryl Cycloalkyl Ketones. J. Amer. chem. Soc. **74**, 521 (1952).
133. MATSEN, F. A., J. F. MUSIC and W. W. ROBERTSON: Molecular Orbital Theory and Spectra of Monosubstituted Benzenes. VI. Styrene, Phenylacetylene and Phenylcycloalkanes. J. Amer. chem. Soc. **72**, 5260 (1950).

134. MATSEN, F. A., and Z. F. MUSIC: Molecular Orbital Theory and Spectra of Monosubstituted Benzenes. V. Styrene, Phenylacetylene and Phenylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **72**, 5256 (1950).
135. MEERWEIN, H., u. H. VAN DE VLOED: Über die Einwirkung von Diazomethan auf Benzol, Toluol und Chlorbenzol im Sonnenlicht. Diss. H. VAN DE VLOED, Marburg 1946.
136. MILLER, F. A., and S. D. KOCH: Diketene; Infrared Spectrum and Structure. J. Amer. chem. Soc. **70**, 1890 (1948).
137. MURRAY, M. J., and E. H. STEVENSON: Spiropentane. J. Amer. chem. Soc. **66**, 314 (1944).
138. — — The Debromination of Pentaerythryltetrabromide by Zinc. Isolation of Spiropentane. J. Amer. chem. Soc. **66**, 812 (1944).
139. NIEMANN, C., and H. RINDERKNECHT: The Synthesis of a Cyclopropane Derivative by Exhaustive Methylation. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4259 (1951).
140. NUNN, J. R.: The Structure of Sterculic Acid. J. chem. Soc. [London] **1952**, 313.
141. OVERBERGER, C. G., and A. LEBOVITS: Azo-bis Nitriles. Decomposition of Azo Compounds. A Special Case of Carbon-Carbon Hyperconjugation in a Free Radical Reaction. J. Amer. chem. Soc. **76**, 2722 (1954).
142. PAJENKAMP, H.: Über die Herstellung und das RAMAN-Spektrum des Cyclobutans. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 104 (1948).
143. PIEHL, F. J., and W. G. BROWN: Alkylation of Cyclopropyl Phenyl Ketone. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5023 (1953).
144. PINES, H., W. D. HUNTSMAN and V. N. IPATIEFF: Isomerization Accompanying Alkylation. VII. Reaction of Benzene with Methylcyclopropane, Ethylcyclopropane and with Dimethylcyclopropanes. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4343 (1951).
145. — — — Isomerization Accompanying Alkylation. IX. The Reactions of Benzene with n- and Isopropylcyclopropane. The Synthesis of n- and Isopropylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 2311 (1953).
146. — — — Isomerization of Saturated Hydrocarbons. XI. The Isomerization of Alkylcyclopropanes and Alkylcyclobutanes in the Presence of Aluminium Halide Catalysts. J. Amer. chem. Soc. **75**, 2315 (1953).
147. — H. G. RODENBERG and V. N. IPATIEFF: Synthesis of Cyclobutane by the Dehydroxymethylation Method. J. Amer. chem. Soc. **75**, 6065 (1953).
148. PRELOG, V., W. BAUER, G. H. COOKSON u. G. WESTÖÖ: Über die Reaktion der 3-Acyl-1.5-dibrom-pentane mit Ammoniak: Helv. chim. Acta **34**, 736 (1951).
149. PROBER, M., and W. T. MILLER: The Thermal Polymerization of Hexafluorobutadiene. J. Amer. chem. Soc. **71**, 598 (1949).
150. PRUETT, R. L., C. T. BAHNER and H. A. SMITH: Reaction of Polyfluoro Olefins. VI. Reactions of Aliphatic Tertiary Amines with Hexafluorocyclobutene. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1633 (1952).
151. — — — Reaction of Polyfluoro Olefins. VII. Reactions of Pyridine and Derivatives with Hexafluorocyclobutene. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1638 (1952).
152. — — — Reaction of Polyfluoro Olefins. VIII. Reactions of Hexafluorocyclobutene with Isoquinoline and 3-Methylisoquinoline. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1642 (1952).
153. RAMIREZ, F., and R. T. BELLET: The Osazones of 1.2-Cyclobutanedione and Other Alicyclic α-Diketones. J. Amer. chem. Soc. **76**, 491 (1954).

154. RAPHAEL, R. A.: ROBINSON and RODD's „The Chemistry of Carbon Compounds". Vol. II A, Chapter I—III. Amsterdam: Elsevier Publ. Corpn. 1953.
155. RAMAGE, G. R., and T. L. DAWSON: The Caryophyllenes. Part VIII. The Synthesis of 2-Carboxy-3.3-dimethylcyclobutylacetic Acid. J. chem. Soc. [London] **1950**, 3523.
156. RAPP, E. R.: Reactions of Polyfluoro Olefins. IV. Reaction with Triethylamine. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5901 (1951).
157. — R. L. PRUETT, J. T. BARR, C. T. BAHNER, J. D. GIBSON and R. H. LAFFERTY jr.: Reactions of Polyfluoro Olefins. I. Preparation of Sulfides and Sulfones. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3642 (1950).
158. — — — — — — — Reactions of Polyfluoro Olefins. II. Reactions with Primary and Secondary Amines. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3646 (1950).
159. — — — — — — — Reactions of Polyfluoro Olefins. III. Preparation of Polyfluoro Ethers. J. Amer. chem. Soc. **72**, 4480 (1950).
160. — — — — — — — Reactions of Polyfluoro Olefins. V. Chemical Properties of Anionic Addition Products. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 (1952).
161. RATHJENS jr., G. W., and W. D. GWINN: Heat Capacity and Entropy of Cyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5629 (1953).
162. — N. K. FREEMAN, W. D. GWINN and K. S. PITZER: Infrared Absorption Spectra, Structure and Thermodynamic Properties of Cyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5634 (1953).
163. REED, H. W. B.: The Formation of trans-1.2-Divinylcyclobutane from Butadiene. J. chem. Soc. [London] **1951**, 685.
164. REID, E. B.: On 1.2.3.4-Cyclobutanetetracarboxylic Acid. Chem. and Ind. **1953**, 846.
165. —, and S. J. GROSZOS: Cyclobutanediones and the Lower Alkylketene Dimers. J. Amer. chem. Soc. **75**, 1655 (1953).
166. REPPE, W., O. SCHLICHTING, K. KLAGER u. T. TOEPEL: Cyclisierende Polymerisation von Acetylen. I. Über Cyclooctatetraen. Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948).
167. RIEGEL, B., and R. M. DODSON: The Stereochemistry of the i-Steroids and their Transformation Products. J. org. Chemistry **13**, 424 (1948).
168. ROBERTS, J. D., and C. GREEN: Absorption Spectra of Some 2.4-Dinitrophenylhydrazones. J. Amer. chem. Soc. **68**, 214 (1946).
169. —, and P. H. DIRSTINE: Cyclopropane Derivatives. I. Studies of the Photochemical and Thermal Chlorination of Cyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1281 (1945).
170. —, and M. T. ROGERS: The Electric Moments of Some Alicyclic Compounds. Cyclopropane Derivatives. II. J. Amer. chem. Soc. **68**, 843 (1946).
171. —, and C. W. SAUER: Small Ring Compounds. III. Synthesis of Cyclobutanone, Cyclobutanol, Cyclobutene and Cyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 (1949).
172. —, and R. H. MAZUR: Small-Ring Compounds. IV. Interconversion Reactions of Cyclobutyl, Cyclopropylcarbinyl and Allylcarbinyl Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **73**, 2509 (1951).
173. — — The Nature of the Intermediate in Carbonium-Ion Type Interconversion Reactions of Cyclobutyl, Cyclopropylcarbinyl and Allylcarbinyl Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **73**, 3542 (1951).
174. — Small-Ring Compounds. V. Synthesis of Cyclopropanecarboxaldehyde by the MCFADYEN-STEVENS Reduction. J. Amer. chem. Soc. **73**, 2959 (1951).
175. —, and V. C. CHAMBERS: Small-Ring Compounds. VI. Cyclopropanol, Cyclopropylbromid and Cyclopropylamine. J. Amer. chem. Soc. **73**, 3176 (1951).

176. ROBERTS, J. D., and V. C. CHAMBERS: Small-Ring Compounds. VII. Physical and Chemical Properties of Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl and Cyclohexyl-Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5030 (1951).
177. — — Small-Ring Compounds. VIII. Some Nucleophilic Displacement Reactions of Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl and Cyclohexyl-p-Toluenesulfonates and Halides. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5034 (1951).
178. —, and H. E. SIMMONS jr.: Small-Ring Compounds. IX. The Reactions of Silver Cyclobutanecarboxylate with Iodine. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5487 (1951).
179. — A. STREITWIESER jr. and C. M. REGAN: Small-Ring Compounds. X. Molecular Orbital Calculations of Properties of Small-Ring Hydrocarbons and Free Radicals. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 (1952).
180. — G. B. KLINE and H. E. SIMMONS: Small-Ring Compounds. XI. Some New Cyclobutane, Cyclobutene and Cyclobutanone Derivatives derived from the Adduct of Phenylacetylene with 1.1-Difluoro-2.2-dichloroethylene. J. Amer. chem. Soc. **75**, 4765 (1953).
181. — E. R. TRUMBULL jr., W. BENNETT and R. ARMSTRONG: The Reaction of Norbornylene with N-Bromosuccinimide. Nortricyclene and its Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3116 (1950).
182. — W. BENNETT and R. ARMSTRONG: Solvolytic Reactivities of Nortricyclyl, Dehydronorbornyl and Norbornyl Halides. Possible Steric Requirements for Hyperconjugative Resonance. J. Amer. chem. Soc. **72**, 3329 (1950).
183. —, and W. BENNETT: Further Investigation of the Solvolytic Reactivity of Nortricyclyl, Dehydronorbornyl and Norbornyl Halides. J. Amer. chem. Soc. **76**, 4623 (1954).
184. — R. ARMSTRONG, R. F. TRIMBLE and M. BURG: The Use of Carbon-14 in the Determination of Structures of Aldoketene Dimers. J. Amer. chem Soc. **71**, 843 (1949).
185. —, and W. F. GORHAM: Synthesis of Some Bicyclo(3.3.0)octane Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **74**, 2278 (1952).
186. ROBINSON, R.: Structures of Ethylene Oxide and Cyclopropane. Nature **159**, 400 (1947).
187. — Formulae for Ethylene Oxide and Cyclopropane. Nature **160**, 162 (1947).
188. ROGERS, M. T.: The Electric Moments and Ultraviolet Absorption Spectra of Some Derivatives of Cyclopropane and of Ethylene Oxide. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2544 (1947).
189. RYDON, H. N., and A. CAMPBELL: The Synthesis of Caryophyllenic Acid. J. chem. Soc. [London] **1953**, 3002.
190. SAUER, J. C., and W. E. HANFORD: Preparation of Ketenes and Ketene Dimers. Adams, Organic Reactions, Vol. III, 108. New York 1946.
191. SCHENCK, G. O., u. K. ZIEGLER: Photochemische Reaktionen. V. Photochemische Darstellung von Norcaradiencarbonsäureestern. Liebigs Ann. Chem. **584**, 221 (1953).
192. — — Endoperoxyde der Norcaradienreihe. Naturwiss. **38**, 356 (1951).
193. — Probleme präparativer Photochemie. Angew. Chem. **64**, 19 (1952).
194. SCHLATTER, M. J.: The Preparation of Cyclopropene. J. Amer. chem. Soc. **63**, 1733 (1941).
195. SCHMID, H., u. K. KÄGI: Über den Nachweis des Cyclopropanrings im Isocholesterin. Helv. chim. Acta **33**, 1582 (1950).
196. SCHÖNBERG, A., A. MUSTAFA and N. LATIF: Formation of a Spiro Compound by the Action of Diazofluorene on Acenaphthylene. J. Amer. chem. Soc. **75**, 2267 (1953).

197. SCHOMAKER, V., and J. D. DUNITZ: The Molecular Structure of Cyclobutane. J. chem. Physics **20**, 1703 (1952).
198. —, and J. M. O'GORMAN: The Structure of Chlorinated Cyclopropanes. J. Amer. chem. Soc. **68**, 1138 (1946).
199. — W. SHAND jr. and J. R. FISCHER: The Structure of Methylenecyclobutane and of 1-Methylcyclobutene. J. Amer. chem. Soc. **66**, 636 (1944).
200. — J. D. DUNITZ and H. G. FELDMAN: The Molecular Structure of Cyclopropene, C_3H_4. J. chem. Physics **20**, 1708 (1952).
201. SCOTT, D. W., H. L. FINKE, W. N. HUBBARD, J. P. MCCULLOUGH, M. E. GROSS, K. D. WILLIAMSON, G. WADDINGTON and H. M. HUFFMAN: Spiropentane: Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions. J. Amer. chem. Soc. **72**, 4664 (1950).
202. SHOPPEE, C. W.: Steroids and the Walden Inversion. Part II. Derivatives of Δ^5-Cholestene and Δ^5-Androstene. J. chem. Soc. [London] **1946**, 1147.
203. SIEGEL, S., and C. G. BERGSTROM: The Effect of a Cyclopropyl Group on a Displacement Reaction at an Adjacent Saturated Carbon Atom. I. The Ethanolysis of Cyclopropylmethyl Benzenesulfonate. J. Amer. chem. Soc. **74**, 145 (1952).
204. SIXMA, F. L. J., and E. DETILLEUX: Kinetical Experiments on Ozonization Reactions. V. The Ozonization of Some Norcaradiene Derivatives. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 173 (1953).
205. SKINNER, H. A.: Structure of Cyclopropane. Nature **160**, 902 (1947).
206. SLABEY, V. A.: Hydrogenation of Spiropentane. J. Amer. chem. Soc. **69**, 475 (1947).
207. — The Reduction of Pentaerythryltetrabromide in Ethanol with Zinc. Isolation of Spiropentane. J. Amer. chem. Soc. **68**, 1335 (1946).
208. — P. H. WISE and L. C. GIBBONS: Synthesis of Isopropylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **71**, 1518 (1949).
209. — — The Reduction of Methyl-cyclopropyl Ketone to Methylcyclopropylcarbinol. J. Amer. chem. Soc. **71**, 3252 (1949).
210. — — Hydrogenation of 2-Cyclopropyl-1- and -2-Alkenes. Isolation and Purification of 2-Cyclopropylalkanes. J. Amer. chem. Soc. **74**, 3887 (1952).
211. — — The Dehydration of Methylcyclopropylcarbinols. Isolation and Purification of 2-Cyclopropylalkenes. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1473 (1952).
212. — Dehydration of Methylcyclopropylcarbinol over Alumina. A Synthesis of Vinylcyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4930 (1952).
213. — Reaction of Cyclopropylchlorid with Lithium. Isolation of Dicyclopropyl. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4928 (1952).
214. — Synthesis and Purification of 2-Cyclopropyl-3-methyl-1-butene and 2-Cyclopropyl-3-methylbutane. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4963 (1952).
215. — Contribution of the Cyclopropyl Ring to Molar Refraction. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3603 (1954).
216. — Characteristic Infrared Absorption Bands of the Cyclopropyl Ring. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3604 (1954).
217. SLOBODIN, J. M., u. I. N. SCHOCHOR: Synthese von Methylcyclopropylcarbinol aus Methylcyclopropylketon und Al-Isopropylat. Ž. obšč. Chim. **21**, 2001 (1951).
218. — — Zur Struktur des GUSTAVSONschen Kohlenwasserstoffs. 3. Mitt. Einwirkung von Zinkstaub auf Tetrahalogenneopentane. Ž. obšč. Chim. **23**, 42 (1953).

219. SLOBODIN, J. M., u. I. N. SCHOCHOR: Zur Struktur des GUSTAVSONschen Kohlenwasserstoffs. 2. Mitt. Stufenweise Synthese von Spiropentan. Ž. obš. Chim. **21**, 2005 (1951).

220. — — Cyclopropylacetylen. Ž. obšč. Chim. **22**, 195 (1952).

221. SMIRNOW-SAMKOW, J. M.: Bildung eines Cyclobutenringes bei der Chlorierung von Dimethylacetylen. Doklady Akad. Nauk. SSSR. **83**, 869 (1952).

222. SMITH, L. I., and V. A. ENGELHARDT: Cyclopropanes. I. The Reaction between Nitrocyclopropyl Ketones and Alkali. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2671 (1949).

223. — — Cyclopropanes. II. An Aliphatic 2-Nitro-1-cyclopropyl Ketone. Mechanism of the Reaction between Nitrocyclopropyl-Ketones and Alkali. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2676 (1949).

224. —, and S. MCKENZIE jr.: Cyclopropanes. III. Cyclopropylmalonic Ester and Related Compounds. J. org. Chemistry **15**, 74 (1950).

225. —, and H. R. DAVIES jr.: Cyclopropanes. IV. Attempted Synthesis of Nitrocyclopropyl Sulfone. J. org. Chemistry **15**, 825 (1950).

226. —, and E. R. ROGIER: Cyclopropanes. V. Cyclopropyl Nitrocyclopropyl Ketones and their Behavior toward Alkaline Reagents. J. Amer. chem. Soc. **73**, 3831 (1951).

227. — — Cyclopropanes. VI. The Configuration and Reduction of the Steroisomers of Cyclopropyl-3-Phenyl-2-nitro-1-cyclopropyl-Ketone. J. Amer. chem. Soc. **73**, 3837 (1951).

228. — — Cyclopropanes. VII. 2-Phenylbicyclopropyl. J. Amer. chem. Soc. **73**, 3840 (1951).

229. — — Cyclopropanes. VIII. Cyclopropanecarboxaldehyde. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4047 (1951).

230. — — Cyclopropanes. IX. Methyl Cyclopropyl Ketone. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4049 (1951).

231. —, and R. E. KELLY: Cyclopropanes. X. The Reactions between Nitrocyclopropyl Ketones and Sodio Malonic Ester. J. Amer. chem. Soc. **74**, 3300 (1952).

232. — — Cyclopropanes. XI. Pyrones from Nitrocyclopropyl Ketones. J. Amer. chem. Soc. **74**, 3305 (1952).

233. —, and J. S. SHOWELL: Cyclopropanes. XII. The Action of Bases upon Tertiary Nitrocyclopropyl Ketones. J. org. Chemistry **17**, 827 (1952).

234. — — Cyclopropanes. XIII. 1-Acetyl-2-nitro-3-phenyl-cyclopropane and its Reaction with Sodium Methoxide. J. org. Chemistry **17**, 836 (1952).

235. — — Cyclopropanes. XIV. Incidental Experiments and an Attempt to Synthesize Bicyclopropyl. J. org. Chemistry **17**, 839 (1952).

236. SPINRAD, B. I.: The Dipolmoments of Chlorobenzene, Monochlorocyclopropane and 1.2-Dichlorocyclopropane, with a Calculation of the Exterior Valence Angle of the Cyclopropane Ring. J. Amer. chem. Soc. **68**, 617 (1946).

237. SPRING, F. S., H. R. BENTLEY, J. A. HENRY and D. S. IRVINE: Triterpene Resinols and Related Acids. Part XXVIII. The Non-saponificable Fraction from Strychnos nux-vomica Seed Fat: The Structure of cyclo-Artenol. J. chem. Soc. [London] **1953**, 3673.

238. STEACIE, E. W. R., and A. F. TROTMAN-DICKENSON: The Reactions of Methyl Radicals. IV. The Abstractions of Hydrogen Atoms from Cyclic Hydrocarbons, Butynes, Amines, Alcohols, Ethers and Ammonia. J. chem. Physics **19**, 329 (1951).

239. STEVENS, P. G.: Some New Cyclopropanes with a Note on the Exterior Valence Angles of Cyclopropane. J. Amer. chem. Soc. **68**, 620 (1946).
240. SUDGEN, T. M.: Structure of Cyclopropane and Ethylene Oxide. Nature **160**, 367 (1947).
241. VAN TAMELEN, E. E., and G. T. HILDAHL: Synthesis of Tropone Via Norcarenone-Cycloheptadienone Rearrangement. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5451 (1953).
242. VOGEL, A. I., and G. H. JEFFERY: Physical Properties and Chemical Constitution. Part XVIII. Three-membered and Four-membered Carbon Rings. J. chem. Soc. [London] **1948**, 1804.
243. VOGEL, E.: Eine Synthese des 7.8-Dehydro-pentalans (Bicyclo(0.3.3)-octens-7.8). Chem. Ber. **85**, 25 (1952).
244. — Synthese eines Cyclobuten-Kohlenwasserstoffs aus Cyclooctatetraen. Angew. Chem. **65**, 346 (1953).
245. — Vierringverbindungen aus Cyclooctatetraen. Vortr. Chemie-Doz. Tagung Berlin 1954. Vgl. Angew. Chem. **66**, 306 (1954).
246. — Über die Stabilität des ungesättigten Kohlenstoff-Vierrings. Angew. Chem. **66**, 640 (1954).
247. WALBORSKY, H. M.: Dimethyleneketene. An Attempted Synthesis. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4962 (1952).
248. — A New Synthesis of Diethyl-1.1-Cyclobutanedicarboxylate. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2941 (1949).
249. — Reduction of Tetramethyleneketene Dimer (Dispiro(4.1.4.1)dodecane-6.12-dione). J. org. Chemistry **18**, 702 (1953).
250. WALSH, A. D.: Structures of Ethylene Oxide and Cyclopropane. Nature **159**, 165, 712 (1947).
251. — Structure of Cyclopropane. Nature **160**, 902 (1947).
252. — The Structure of Ethylene Oxide, Cyclopropane and Related Molecules. Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).
253. WALTERS, W. D., C. T. GENAUX and F. KERN: The Thermal Decomposition of Cyclobutane. J. Amer. chem. Soc. **75**, 6196 (1953).
254. WHITMORE, F. C.: Organic Chemistry, p. 623. New York: D. van Nostrand Co. Inc. 1947.
255. WIBERLEY, S. E., and S. C. BUNCE: Infrared Absorption Bands of the Cyclopropyl Ring. Analytic. Chem. **24**, 623 (1952).
256. WILSON, C. L.: Reaction of Furan Compounds. VII. Thermal Interconversion of 2.3-Dihydrofuran and Cyclopropane Aldehyde. J. Amer. chem. Soc. **69**, 3002 (1947).
257. WILSON, T. P.: Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. XX. Cyclobutane. J. chem. Physics **11**, 369 (1943).
258. WILSON, W.: S. G. BEECH and J. H. TURNBULL: The Formation of cyclo Propanes in the WOLFF-KISHNER Reduction of α,β-unsaturated Carbonyl Compounds. J. chem. Soc. [London] **1952**, 4686.
259. WINSTEIN, S., and R. ADAMS: The Role of Neighboring Groups in Replacement Reactions. XIV. The 5.6-Double Bond in Cholesteryl p-Toluenesulfonate as a Neighboring Group. J. Amer. chem. Soc. **70**, 838 (1948).
260. —, and A. H. SCHLESINGER: Exchange at the 6-Position of i-Cholesteryl Methyl Ether. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3528 (1948).
261. — H. M. WALBORSKY and K. SCHREIBER: Driving Force of the Homoallylic Rearrangement in Acetolysis of exo-Dehydronorbornyl p-Brombenzenesulfonate. J. Amer. chem. Soc. **72**, 5795 (1950).

262. WINTERSTEIN, S., and M. SIMONETTA: Neighboring Carbon and Hydrogen. XVI. 1.3-Inter- actions and Homoallylic Resonance. J. Amer. chem. Soc. **76**, 18 (1954).
263. WINSTON, A., and P. WILDER: A New Nortricyclene Derivative. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3045 (1954).
264. WITTIG, G.: Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Aniono-Chemie. Angew. Chem. **66**, 10 (1954).
265. —, u. H. HERWIG: Zur Synthese des Diphenylens. Chem. Ber. **87**, 1511 (1954).
266. WOODWARD, R. B., and G. SMALL: The Structure of the Acidic Dimer of Methylketene. J. Amer. chem. Soc. **72**, 1297 (1950).
267. ZIEGLER, K., H. SAUER, L. BRUNS, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und J. SCHNEIDER: Über vielgliedrige Ringsysteme. XIV. Cycloolefine mit mittlerer Ringgröße. Liebigs Ann. Chem. **589**, 122 (1954).

(Abgeschlossen im März 1955.)

Dr. EMANUEL VOGEL, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, zur Zeit Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, USA.

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 3, S. 503—602 (1955).

Die Sensibilisierung der photographischen Schicht durch Farbstoffe.

Ihr Wesen im Licht der neueren Forschung.

Von

HANS WOLFF.

Mit 49 Textabbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 504
II. Grundvorstellungen 505
A. Spektrale Empfindlichkeit 505
B. Entstehung des latenten Bildes in unsensibilisierten Schichten . . . 507
III. Sensibilisierung 511
A. Die zur Sensibilisierung verwendeten Farbstoffe 511
1. Die Konstitution der Sensibilisierungsfarbstoffe im engeren Sinne 511
2. Die Konfiguration der Sensibilisierungsfarbstoffe 515
B. Die Adsorption der Sensibilisierungsfarbstoffe 521
1. Adsorptionsisothermen 521
2. Anordnung der adsorbierten Farbmolekeln 525
3. Natur der Adsorptionskräfte 528
4. Adsorption und sterischer Bau 530
5. Konkurrierende Adsorption von Farbstoff und Gelatine 530
6. Adsorbierte Menge und Sensibilisierung 531
7. Adsorptionsstärke und Sensibilisierung 533
8. Adsorptionsart und Sensibilisierung 534
C. Die Absorption der Sensibilisierungsfarbstoffe 534
1. Absorption und Konstitution der Cyanine 535
2. Absorption und Aggregation der Cyanine. 539
3. Absorption und Adsorption der Cyanine 548
4. Absorption, photographische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leitfähigkeit sensibilisierter Schichten 548
D. Die Übertragung der vom Farbstoff absorbierten Lichtenergie auf Bromsilber 551
1. Möglichkeiten des Verbleibs der absorbierten Lichtenergie . . . 551
2. Wirksamkeit der Energieübertragung. 552
3. Mechanismus der Energieübertragung 554
a) Grundvorstellungen 554
α) Die Energiefrage 554
β) Die Fähigkeit der Farbmolekeln zu mehrfacher Energieübertragung 555
b) Zeitweilig erörterte Mechanismen der Energieübertragung . . 556
c) Gegenwärtig erörterte Mechanismen der Energieübertragung. 557
α) Übertragung der Energie durch Elektronen des Farbstoffs . 557
β) Übertragung der Energie als solche 562
1. Energieübertragung infolge Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit energetisch begünstigter Zentren . . 562

Seite
2. Energieübertragung nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip 564
3. Energieübertragung unter Energiewanderung 567
4. Ergänzende Bemerkungen 570
E. Verwendung der übertragenen Lichtenergie zur Erzeugung eines latenten Bildes 570
F. Übersensibilisierung (Supersensibilisierung) 571
G. Antisensibilisierung 577
H. Desensibilisierung 579
1. Grundvorstellungen 579
2. Sensibilisierung bzw. Desensibilisierung und Resonanz 584
3. Mechanismus der Desensibilisierung 584
IV. Schluß 596
Literatur 597

I. Einleitung.

Sensibilisierung heißt in der Photographie ganz allgemein jede Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Emulsionen aus Bromsilber und Gelatine, wie sie zu photographischen Aufnahmen dienen.

Sensibilisierung durch Farbstoffe wird die Erscheinung genannt, daß die gleichen Emulsionen durch Adsorption geeigneter Farbstoffe in Spektralgebieten empfindlich werden, in denen sie ohne Farbstoff praktisch unempfindlich sind, nämlich im langwelligen sichtbaren und gegebenenfalls auch im angrenzenden ultraroten Gebiet[1].

Die Farbstoff-Sensibilisierung wird auch „optische Sensibilisierung" genannt. Durch diese Bezeichnung wird sie von der „chemischen Sensibilisierung" unterschieden. Chemische Sensibilisierung heißt die Erhöhung der photographischen Empfindlichkeit durch Verbindungen mit labil gebundenem Schwefel, reduzierende Substanzen, Schwermetallsalze usf., und zwar in Spektralbereichen, in denen die photographische Empfindlichkeit (mit oder ohne Farbstoff-Sensibilisierung) gewöhnlich schon wesentliche Werte besitzt. Da von den angeführten „chemischen Sensibilisatoren" die zuerst genannten bereits in der zur Emulsionsbereitung benutzten Gelatine vorkommen, ist bis zu einem gewissen Grade jede Emulsion „chemisch sensibilisiert". Der chemischen Sensibilisierung liegen ganz andere Vorgänge als der Farbstoff-Sensibilisierung zugrunde. Da sie zur Entstehung des latenten Bildes in enger Beziehung stehen, werden sie gewöhnlich mit der allgemeinen Theorie dieses Prozesses betrachtet (s. S. 507).

Die Vorgänge, die der Farbstoff- bzw. optischen Sensibilisierung zugrunde liegen, beschreibt der vorliegende Bericht; dabei wird die Farbstoff-Sensibilisierung kurz Sensibilisierung genannt[2].

[1] Die Farbstoffadsorption verursacht neben der Erweiterung des Empfindlichkeitsbereichs gewöhnlich auch einen Gradationsanstieg, d.h. eine Zunahme der Steilheit der Schwärzungskurve; sie wird teilweise auch deshalb bewirkt.

[2] Frühere Darstellungen der Sensibilisierung werden im allgemeinen Teil des Literaturverzeichnisses aufgeführt.

Die Beschreibung geht aus von den Grundvorstellungen über die spektrale Empfindlichkeit photographischer Schichten und über die Entstehung des latenten Bildes in nicht sensibilisierten Emulsionen[1]. Sie betrachtet mit der Sensibilisierung auch die Übersensibilisierung, die Antisensibilisierung und die Desensibilisierung; diese Erscheinungen werden im Verlauf der Darstellung definiert.

II. Grundvorstellungen.

A. Spektrale Empfindlichkeit.

1. Die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht gegen Licht einer bestimmten Wellenlänge ist meßbar durch den Kehrwert der Lichtenergie, die bei der Wellenlänge auf 1 cm² aufzustrahlen ist, um eine bestimmte photographische Wirkung, d.h. eine bestimmte photographische „Schwärzung", zu erzielen; diese ist durch $S = \log I_0/I$ definiert, wenn I_0 die ein- und I die durchfallende Lichtintensität bei der Absorptionsmessung der entwickelten und fixierten Schicht bedeuten.

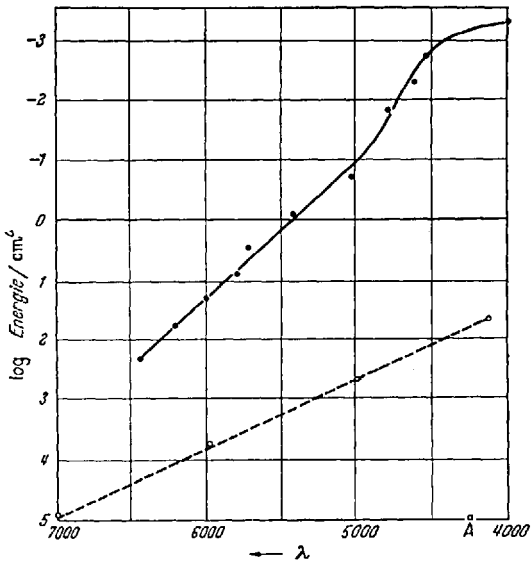


Abb. 1. Spektrale Empfindlichkeit einer AgJ-freien AgBr-Schicht, gekennzeichnet durch den Logarithmus der Energie die auf 1 cm² aufzustrahlen ist, um die Schwärzung 0,1 über dem Schleier zu erzielen (Schleier heißt die geringe Schwärzung, die bereits ohne Belichtung entwickelbar ist). —— Entwickelte Schicht; – – – direkt geschwärzte Schicht. (Nach Eggert und Biltz.)

2. Der Spektralbereich, in dem unsensibilisierte, also farbstofffreie Schichten gegen Licht empfindlich sind, ist nach langen Wellen im wesentlichen durch das Ende der Absorption von Bromsilber bzw. — bei etwa daneben vorhandenem Jodsilber — durch das Ende der Absorption des Gemischs von Brom- und Jodsilber[2] begrenzt. Da diese Absorption oberhalb 5000 bzw. 6000 Å vernachlässigbar klein wird, fällt bei Wellenlängen, die größer als dieser Wert sind, auch die Empfindlichkeit unsensibilisierter Schichten auf vernachlässigbare Werte ab. Das veranschaulicht die ausgezogene Kurve der Abb. 1

[1] Hierbei knüpft die Darstellung an einen Bericht über die Entstehung des latenten Bildes von Wolff aus dem Jahr 1952 an; dieser wird im folgenden mit F. I und Angabe der Seitenzahl zitiert.

[2] Das Gemisch von Brom- und Jodsilber bewirkt eine langwelligere Absorption der Emulsion als jede einzelne dieser Verbindungen.

für jodsilber-freie Emulsionen nach Messungen von EGGERT und BILTZ (1939).

Die bei unsensibilisierten Schichten im roten Spektralgebiet bestehende Empfindlichkeit macht nach Abb. 1 nur 10^{-6} bis 10^{-7} der Blauempfindlichkeit aus. Trotz ihres geringen Werts ist sie nur soweit als normal zu bezeichnen, als sie aus der Absorption von reinem AgBr deutbar ist. Die Verminderung der Empfindlichkeitsabnahme, die der Knick der Empfindlichkeitskurve zwischen 4900 und 5000 Å anzeigt, wird als „anomale Rotempfindlichkeit" bezeichnet, da sie aus keiner entsprechenden Verminderung der Absorptionsabnahme erklärbar scheint.

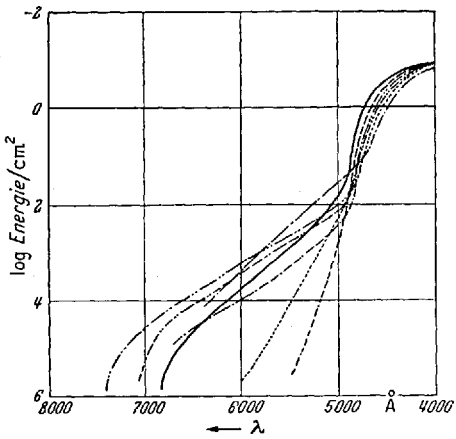


Abb. 2. Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Emulsionsarten, gekennzeichnet wie in Abb. 1, bezogen auf gleiche Empfindlichkeit für $\lambda = 4000$ Å. -------- Bindemittelfreie Bromsilberemulsion. (Nach EGGERT und KLEINSCHROD.)

EGGERT und KLEINSCHROD (1940) führten die anomale Rotempfindlichkeit auf eine Absorption von Störstellen zurück. Sie nahmen an, daß diese während der Emulsionsreifung entstehen; denn die Beobachtung ergab, daß die anomale Rotempfindlichkeit in ihrer Stärke vom Bindemittel, also gewöhnlich der Gelatine, abhängt und fehlt, wenn ein solches nicht vorhanden ist, wie Abb. 2 veranschaulicht.

Über die Natur der Störstellen sind die Vorstellungen trotz umfangreicher Untersuchungen nicht eindeutig. Teilweise wurden die Störstellen als Veränderungen stofflicher Art gedeutet im Sinne einer oberflächlichen Reduktion des Korns und einer Bildung von Silbersulfid; teilweise wurden sie als Veränderungen struktureller Art aufgefaßt, im Sinne einer Vermehrung der Gitterfehlordnung an der Oberfläche des Korns; moderne Betrachtungsweise verbindet beide Vorstellungen (s. S. 507 ff.).

Für die Empfindlichkeit unsensibilisierter Schichten ohne praktische Bedeutung, spielen normale und anomale Rotempfindlichkeit eine Rolle bei der Erklärung der durch die Sensibilisierung bewirkten Empfindlichkeit. Hiervon ist später die Rede (s. S. 563).

3. Der Spektralbereich, in dem sensibilisierte, also farbstoffhaltige Schichten gegen Licht empfindlich sind, reicht bei Wahl geeigneter Sensibilisatoren bis gegen 12000 Å, also weit ins ultrarote Gebiet hinein.

4. Der Empfindlichkeitsbereich sowohl unsensibilisierter als auch sensibilisierter Schichten ist nach kurzen Wellenlängen gewöhnlich dadurch begrenzt, daß unterhalb 2000 Å die Absorption der in der

Emulsion vorhandenen Gelatine sehr stark wird und eine Aufnahme des Lichts durch das darin eingebettete Bromsilber verhindert. Die kurzwellige Begrenzung des Empfindlichkeitsbereichs hat jedoch für die Erörterung der Sensibilisierung keine Bedeutung, da diese den Empfindlichkeitsbereich lediglich nach langen Wellen erweitert.

5. Die Größe der Empfindlichkeit hat im „Sensibilisierungsbereich" — so heißt das Gebiet, in dem die Emulsion erst durch den Farbstoff empfindlich wird — bei verhältnismäßig kurzen Wellenlängen für manche Farbstoffe annähernd den gleichen Wert wie im „Bereich der Eigenabsorption" — so heißt das Gebiet, in dem die photographische Schicht auch ohne die Gegenwart eines Farbstoffs empfindlich ist. Beispiele hierfür liefert Abb. 3.

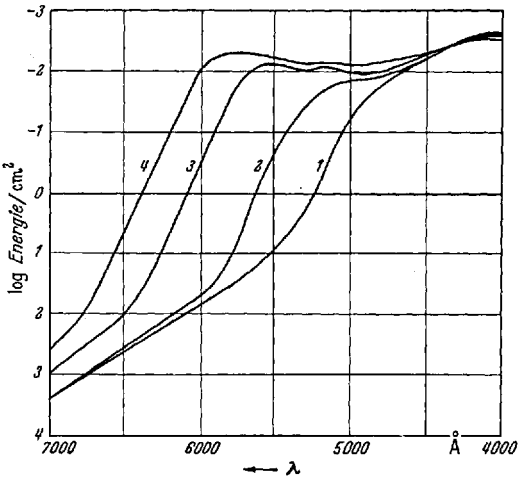


Abb. 3. Spektrale Empfindlichkeit verschiedener sensibilisierter Schichten, gekennzeichnet wie in Abb. 1. *1* Unsensibilisiert, *2* bis grün sensibilisiert, *3* bis gelb sensibilisiert, *4* bis orange sensibilisiert. (Nach EGGERT und KLEINSCHROD.)

Mit wachsender Wellenlänge des Sensibilisierungsbereichs pflegt aber die Größe der Empfindlichkeit stark abzunehmen. Das veranschaulicht Abb. 4 durch eine schematische Darstellung. Ursache dieses Empfindlichkeitsrückgangs ist die desensibilisierende Wirkung der Sensibilisierungsfarbstoffe, eine Erscheinung, die — wie der Name schon sagt — deren sensibilisierender Funktion entgegengesetzt ist und später genauer betrachtet wird (s. S. 579).

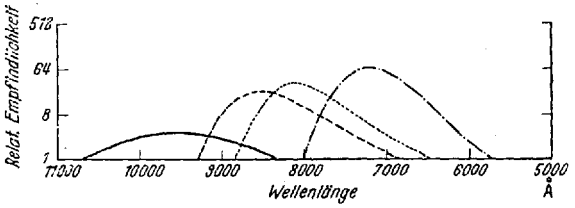


Abb. 4. Änderung der Empfindlichkeit mit wachsender Wellenlänge des Sensibilisierungsbereichs. In schematischer Darstellung. (Nach EGGERT.)

B. Entstehung des latenten Bildes in unsensibilisierten Schichten[1].

1. Die Entstehung eines sichtbaren Bildes bei der Entwicklung beruht auf der Entstehung eines latenten, d.h. mit dem Auge nicht

[1] Bezüglich einer eingehenderen Darstellung der bis 1951 entwickelten Vorstellungen und genauerer Literaturbelege vgl. F. I.

wahrnehmbaren Bildes bei der Belichtung. Dieses stellt eine Abscheidung kleinster Silbermengen im photographischen Korn dar. Das abgeschiedene Silber ist allerdings im Bromsilber nicht gleichmäßig verteilt, sondern liegt in Form von Aggregaten vor, die in einem belichteten Korn verhältnismäßig selten sind.

2. Untersuchung der Umstände, unter denen das latente Bild entsteht, ergab:

Die Bromsilberkörner photographischen Aufnahmematerials enthalten bereits vor der Belichtung kleine Mengen gitterfremder Verbindungen, insbesondere wahrscheinlich „Keime" von Silbersulfid und Silber. Diese befinden sich an der Oberfläche und in Oberflächennähe des Korns. Sie sind wohl in gewissem Umfang mit der erwähnten Störstellenabsorption in Verbindung zu bringen, bilden sich also während der Emulsionsbereitung bzw. den in dieser enthaltenen chemischen Sensibilisatoren (s. Einleitung) durch Reaktion von AgBr und Gelatine.

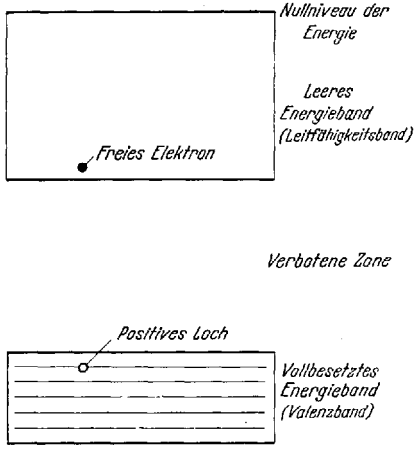


Abb. 5. Energiebandmodell von AgBr und Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitfähigkeitsband von AgBr in schematischer Darstellung.

3. In unsensibilisierten Schichten spielt sich bei der Belichtung folgender Vorgang ab:

Licht, dessen Wellenlängen innerhalb des Absorptionsbereichs der Bromsilberkörner liegen, wird von diesen absorbiert und dazu benutzt, innerhalb der Kristalle Elektronen frei zu machen.

Die Bildung in AgBr frei beweglicher Elektronen wird mit dem Energiebandmodell beschrieben (vgl. Abb. 5). Danach können die Valenzelektronen eines Ionenkristalls von der Art des AgBr nur in zwei Energiebereichen existieren: In einem unteren Bereich von Energieniveaus, der den Grundzuständen des Elektrons entspricht und als Valenzband bezeichnet wird, — in diesem sind die Valenzelektronen an das ihnen zugehörige Bromion fest gebunden — oder in einem oberen Bereich von Energieniveaus, der den angeregten Zuständen des Elektrons entspricht und als Leitfähigkeitsband bezeichnet wird — in diesem sind die Elektronen innerhalb des Kristalls frei beweglich —.

Mit dem Energiebandmodell stellt sich die Freisetzung eines Elektrons durch Lichtabsorption als dessen Übergang aus dem Valenz- ins Leitfähigkeitsband dar; dabei hinterbleibt am Ort der Abtrennung des

Elektrons ein „positives Loch" bzw. — anschaulich gesprochen — ein Bromatom.

4. Das Schicksal der durch die Belichtung im Kristall frei gewordenen und alsdann durch diesen diffundierenden Elektronen beschreiben verschiedene Theorien:

a) Die GURNEY-MOTTsche Theorie (GURNEY und MOTT 1938) geht davon aus, daß in AgBr nur eine FRENKELsche Fehlordnung besteht, d. h. daß an Fehlstellen lediglich vorhanden sind: Silberionen, die ihre regulären Plätze im Bromsilbergitter verlassen haben und auf gewöhnlich nicht besetzte Plätze, sog. Zwischengitterplätze, gegangen sind, und durch eben diesen Vorgang gebildete Silberionenleerstellen.

Unter dieser Voraussetzung erklärt die Theorie: Die vom Licht frei gemachten Elektronen werden von Silber- und Silbersulfidkeimen sowie geeigneten sonstigen Störstellen als Potentialmulden der negativen Elektrizität gleichwie in einer Falle eingefangen, ziehen in eingefangenem Zustand auf Zwischengitterplätze gegangene Silberionen als verhältnismäßig leicht bewegliche Träger ungleichnamiger Ladung elektrostatisch an und werden durch die ankommenden Ionen entladen. Damit beginnt das Spiel von vorne, indem Silber-, Silbersulfidkeime und geeignete sonstige Störstellen, die in diesem Zusammenhang gemeinsam als „Sensibilitätszentren" bezeichnet werden, durch den Anbau jeden weiteren Silberatoms noch wirksamere „Elektronenfallen" werden. So entstehen im Wechselspiel von Aufladung der Sensibilitätszentren durch Elektronen und Entladung durch Zwischengittersilberionen lokalisierte Silberabscheidungen. Sie machen bei genügender Größe, d. h. bei der Zusammensetzung aus 6 bis 10 Silberatomen, das mit ihnen behaftete Korn entwickelbar. In diesem Zustand werden sie als „Entwicklungskeime" bezeichnet. Deren Gesamtheit macht das latente Bild aus.

b) Neuere Vorstellungen (MITCHELL 1949—1951, STASIW 1950) gehen davon aus, daß im Bromsilber neben einer FRENKELschen auch noch eine SCHOTTKYsche Fehlordnung vorliegt, d. h. daß an Fehlstellen vorhanden sind: Nicht nur auf Zwischengitterplätze gegangene Silberionen und die diesen entsprechenden Leerstellen, sondern auch noch eine zusätzliche Anzahl Silberionen- und eine diesen äquivalente Anzahl Anionen-Leerstellen.

Das gleichzeitige Bestehen einer SCHOTTKYschen neben einer FRENKELschen Fehlordnung führte zur Deutung der Entstehung des latenten Bildes ähnlich den genauer untersuchten Vorgängen bei der Verfärbung der Alkalihalogenide durch Licht (diesbezüglich vgl. SEITZ 1946 und 1954). Dabei wird unter anderem angenommen:

Durch die Reaktion mit der Gelatine ins Bromsilber eingeführte Sulfidionen begünstigen die Bildung von Anionenleerstellen. Diese fangen die vom Licht frei gemachten Elektronen ein und bilden dadurch

F-Zentren — so heißen im Felde einer Anionenlücke eingefangene Elektronen —. Es mag dann ein zweigleisiger Prozeß ähnlich dem zuvor beschriebenen erfolgen, bei dem aber die positive Ladung durch Anionenleerstellen transportiert wird; denn diese sind gegenüber dem idealen Gitter positiv geladen.

c) Ein Vorstellungswandel ergab sich in jüngster Zeit aus experimentellen Befunden von MITCHELL und Mitarbeitern (HEDGES und MITCHELL 1953 [*1*] und [*2*], BURROW und MITCHELL 1954, MITCHELL 1954):

Diese Autoren prüften als Modell der photographischen Schicht dünne, plattenförmige Bromsilbereinkristalle, auf deren Oberfläche Silber- oder Goldkeime oder Keime von gewissen Metallsulfiden aufgedampft waren. So präparierte Kristalle erwiesen sich auch ohne Belichtung wie eine belichtete photographische Schicht entwickelbar, wenn die Zahl der aufgedampften Atome bzw. Molekeln einen kritischen Wert überstieg; dieser lag bei etwa 10^{14} Molekeln je Quadratzentimeter. Wurde nun ein Kristall, der in einer begrenzten Region 10^{15} Molekeln je Quadratzentimeter trug, genügend lange belichtet, so zeigte sich: Das von den aufgedampften Keimen dargestellte und ohne Belichtung entwickelbare oberflächliche latente Bild verschwand; gleichzeitig entstand an anderer Stelle ein neues latentes Bild.

Über die Entstehung des an der Kornoberfläche gelegenen Teils des latenten Bildes, der bei photographischen Emulsionen für die Entstehung eines sichtbaren Bildes während der Entwicklung maßgeblich ist, folgte aus den Befunden die Vorstellung:

Silber- und Silbersulfidkeime fangen nicht die durch Licht frei gemachten Elektronen, sondern die gleichzeitig mit diesen gebildeten positiven Löcher ein. Das mag geschehen, indem positive Löcher mit Bromionen in der Nachbarschaft von Silber- und Silbersulfidkeimen Bromatome bilden, und diese dann mit Silbersulfid zu einem Silberion einem Silberatom und einer Schwefelbromidmolekel reagieren.

Die neugebildeten Silberionen stellen einen örtlichen Überschuß an positiver Ladung dar. Die weiteren Vorgänge mögen dann dadurch bestimmt sein, daß der örtliche Ladungsüberschuß einen Ausgleich erfordert. Die Arbeitshypothese nimmt an, daß der Ausgleich durch Vereinigung eines Silberions mit einem Elektron bei Aufnahme von zwei oder mehr Silberatomen erfolgt (ein Ladungsausgleich durch unmittelbare Vereinigung eines Silberions mit einem Elektron oder unter Aufnahme von nur einem Silberatom erscheint energetisch unmöglich); das Drei- oder Mehrfach-Aggregat mag weitere Silberionen und Elektronen anlagern, so daß ein Entwicklungskeim entsteht.

Der Kondensation von Silberionen, Elektronen und Silberatomen geht möglicherweise eine Wanderung der Silberionen zu jenen Stellen voraus, wo die Photoelektronen primär festgehalten werden. Es sind das vermutlich Stellen an der Oberfläche und den Grenzen der Mosaikstruktur der Kristalle, besonders auch Stellen an den Schnittlinien von Oberfläche und Mosaikgrenzen. Mit einer größeren Wanderung der

Silberionen ist allerdings nicht zu rechnen, da an diesen Stellen wohl auch die Silber- und Silbersulfidkeime angetroffen werden.

Als Mosaikstruktur wird die Erscheinung bezeichnet, daß ein Kristall aus einer großen Anzahl sehr kleiner regulär gebauter Gitterblöcke besteht, die durch nicht regulär gebaute Gitterbezirke, durch Versetzungen — wie man heute glaubt — miteinander verbunden sind (Näheres s. KOCHENDÖRFER 1951, READ 1953 sowie SHOCKLEY, HOLLOMON, MAURER und SEITZ 1952).

Daß AgBr-Kristalle eine Mosaikstruktur haben, belegte die netzwerkartige Abscheidung photolytisch gebildeten Silbers in den Kristallen (HEDGES und MITCHELL 1953 [*1*] und [*2*]).

Die Vorstellungen MITCHELLS führen die Entstehung des latenten Bildes mehr auf eine Neuverteilung als auf eine Neubildung von Silber durch die Belichtung zurück. Sie unterscheiden sich von der GURNEY-MOTTschen Theorie vor allem dadurch, daß Silber- und Silbersulfidkeime nicht Sensibilitätszentren, d.h. Elektronenfänger, sondern Bromacceptoren darstellen. Die Rolle der Sensibilitätszentren kommt hier im wesentlichen der Kornoberfläche und den Mosaikgrenzen zu, besonders deren Schnittlinien.

Die zuletzt berichteten Vorstellungen sind mit der Sensibilisierung bisher kaum in Verbindung gebracht worden, so daß den Ausführungen über diese im allgemeinen die früheren Theorien der Entstehung des latenten Bildes zugrunde liegen.

III. Sensibilisierung.

A. Die zur Sensibilisierung verwendeten Farbstoffe.

1. Die Konstitution der Sensibilisierungsfarbstoffe im engeren Sinne.

Die Konstitution der Sensibilisierungsfarbstoffe im engeren Sinne, d.h. deren chemische Zusammensetzung ohne Berücksichtigung der sterischen Konfiguration, soll hier nur soweit betrachtet werden, als dies für das allgemeine Verständnis der Sensibilisierung erforderlich ist. Dabei ergibt sich:

a) Die gebräuchlichen Sensibilisierungsfarbstoffe enthalten ein konjugiertes System mit endständigen Sauerstoff- oder Stickstoffatomen.

Verbindungen der genannten Art zeigen die Eigenschaft der quantenmechanischen Resonanz oder Mesomerie. Das bedeutet: Die Elektronenverteilung innerhalb der Molekeln liegt *zwischen* mit üblichen Strukturformeln darstellbaren Formen, sog. mesomeren Grenzformen.

Im Fall einfacher Sensibilisierungsfarbstoffe ist die Elektronenverteilung vielfach mit zwei mesomeren Grenzformen beschreibbar.

b) Es ist üblich, die zur Sensibilisierung verwendeten Farbstoffe nach der Art der Atome einzuteilen, die das konjugierte System in den Farbmolekeln begrenzen (vgl. z.B. BROOKER in MEES 1954). Dann sind zu unterscheiden:

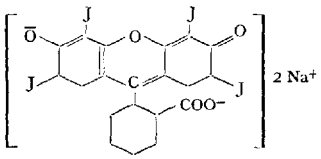
1. Sensibilisatoren mit endständigen Sauerstoffatomen. Sie enthalten das System:

$$\overline{O}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\cdots=O \leftrightarrow O=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\cdots-\overline{O}.$$

Der Farbstoff liegt als Anion vor und die negative Ladung ist innerhalb der beiden mesomeren Formen an den Sauerstoffatomen lokalisiert.

Das angegebene System kommt in den Phthaleinen vor. Von diesen sind einige Sensibilisatoren.

Erythrosin dürfte das einzige Phthalein sein, das gegenwärtig noch Bedeutung als Sensibilisator hat:



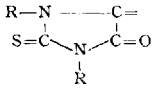
Erythrosin

(Die Formel gibt nur die Doppelbindungen des mesomeren Systems wieder.)

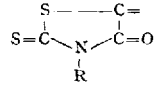
Das angeführte mesomere System kommt ferner in den Oxonolen vor. Diese enthalten die Sauerstoffatome, die das System begrenzen, als Bestandteil heterocyclischer Ringe und sind teilweise ebenfalls Sensibilisatoren.

Heterocyclische Ringe, bzw. deren Substitutionsprodukte (R = Substituent), die zum Aufbau von Oxonolen dienen, sind z. B. (vgl. ZWICKY 1955):

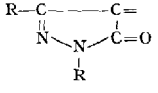
Der Thiohydantoinrest:



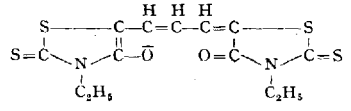
der Rhodaninrest:



der Pyrazolonrest:



Als Beispiel eines Oxonols sei die Verbindung angeführt, die sich bei Verknüpfung zweier N-Äthylrhodaninreste durch eine Kette von drei Methingruppen ergibt:



2. Sensibilisatoren mit endständigen Stickstoffatomen. Sie enthalten das System:

$$>\overset{+}{N}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\cdots-N< \leftrightarrow >N-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\cdots=\overset{+}{N}<$$

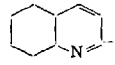
Der Farbstoff liegt hier als Kation vor und die positive Ladung ist in den mesomeren Formen an den Stickstoffatomen lokalisiert.

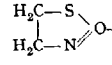
Dieses System ist Bestandteil der Cyanine, wenn die Merocyanine nicht mitgezählt werden. Unter den Cyaninen befinden sich viele wertvolle Sensibilisatoren.

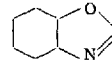
Ohne die Merocyanine sind als wichtigste Cyaninarten zu unterscheiden (vgl. besonders VENKATARAMAN 1952, sowie auch BROOKER in MEES 1954, KAINRATH 1948, GÖTZE und SOCHER 1940, DIETERLE 1939, MEYER 1938):

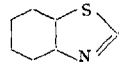
I. Cyanine mit *zwei* heterocyclischen Ringen.

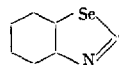
Als heterocyclische Substituenten kommen unter anderem in Frage:

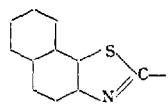
Der Chinolin-Rest:  (Chinocyanine)

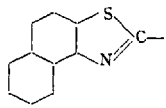
der Thiazolin-Rest:  (Thiazolinocyanine)

der Benzoxazol-Rest:  (Oxocyanine)

der Benzthiazol-Rest:  (Thiocyanine)

der Benzselenazol-Rest:  (Selenocyanine)

der α-Naphthothiazol-Rest: 

der β-Naphthothiazol-Rest: 

Die heterocyclischen Ringe können verknüpft sein:

1. Unmittelbar zwischen zwei Ring-C-Atomen.

Chinolin-Derivate dieser Art heißen Apocyanine.

2. Durch eine ungerade Anzahl von Methingruppen.

Die Verknüpfungsmöglichkeiten sind dabei verschieden. Chinolin-Ringe können in 2,2'-, 2,4'- bzw. 4,4'-Stellung miteinander verbunden sein. Die so gebildeten Verbindungen heißen:

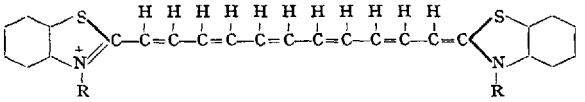
Im Fall der Verknüpfung durch *eine* Methin-Gruppe: Pseudocyanine oder Pseudoisocyanine, Isocyanine bzw. Cyanine im engsten Sinne, insgesamt Monomethincyanine,

im Fall der Verknüpfung durch *drei* Methin-Gruppen (d. h. eine Vinyl-Gruppe): Pinacyanole, Dicyanine bzw. Kryptocyanine, insgesamt Trimethincyanine oder Carbocyanine,

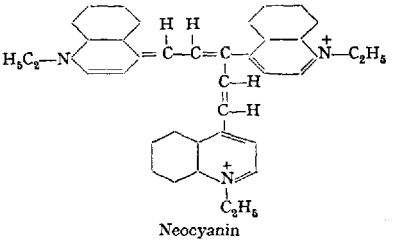
im Fall der Verknüpfung durch *fünf, sieben* und *mehr* Methin-Gruppen: Pentamethincyanine, Heptamethincyanine usf., allgemein Polymethincyanine. Oder Dicarbocyanine, Tricarbocyanine usf., allgemein Polycarbocyanine.

Gleichheit der Ringe bedingt „symmetrische Cyanine", Ungleichheit der Ringe „unsymmetrische Cyanine".

Als Beispiel eines symmetrischen Cyanins mit sensibilisierender Wirkung sei ein Undecamethincyanin, das Benzthio-pentacarbocyanin genannt. Von der Verbindung wird — wie auch in den folgenden Beispielen — nur das Kation wiedergegeben:

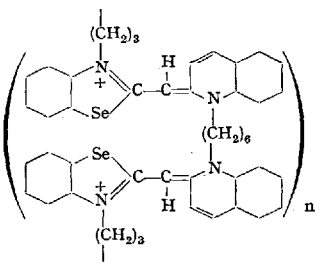


II. Cyanine mit *drei* heterocyclischen Ringen: Neocyanine. Die Heterocyclen können wiederum der verschiedensten Art sein. Ein Beispiel ist:

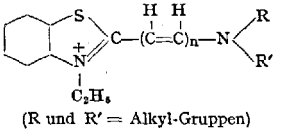


Neocyanin

III. Cyanine mit fortlaufender Kette: Polymere Cyanine (nicht zu verwechseln mit den polymeren Formen der Cyanine [s. S. 540]). Ein Beispiel ist:



IV. Cyanine mit nur *einem* Heterocyclus: Hemicyanine. Ein Beispiel ist:



(R und R′ = Alkyl-Gruppen)

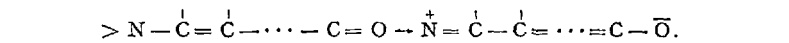
Von den Derivaten der Cyanine seien die Azacyanine genannt. Sie entstehen bei Ersetzen einer oder mehrerer Methingruppen durch Stickstoffatome und beanspruchen bei Abhandlung der Sensibilisierung deshalb Interesse, weil sie zum Teil Sensibilisatoren und zum anderen Teil Desensibilisatoren sind (Näheres sowie Beispiele s. S. 584).

Mit dieser Aufzählung sind nur gewisse Grundformen der Cyanine genannt. Variation der Heterocyclen, Einführung unterschiedlicher Substituenten, Bildung größerer Komplexe usf. erlauben, die Zahl der bekannten Cyanine ständig zu vermehren.

Bezüglich Chemie und Synthese der Cyanine sei auf die bereits angeführten Darstellungen von VENKATARAMAN, BROOKER, KAINRATH, GÖTZE und SOCHER, DIETERLE und MEYER verwiesen.

Die für das Verständnis der Sensibilisierung bedeutsamen Eigenschaften der Verbindungen werden im folgenden behandelt.

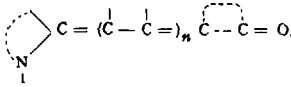
3. Sensibilisatoren mit je einem endständigen Sauerstoff- und einem endständigen Stickstoff-Atom. Sie enthalten das System:



Die Farbstoffe dieser Gruppe sind nicht ionisiert und die eine von den beiden mesomeren Formen ist dipolar.

Vertreter dieser Gruppe sind die erst verhältnismäßig spät entdeckten Merocyanine. Unter ihnen befinden sich wie unter den anderen Cyaninen wertvolle Sensibilisatoren.

Die Merocyanine haben die allgemeine Struktur:



Der Stickstoff ist gewöhnlich Bestandteil eines Heterocyclus, wie in der Formel linksseitig angedeutet; die dem Sauerstoff benachbarten C-Atome können gleichfalls Bestandteil eines Heterocyclus sein, wie in der Formel rechtsseitig angedeutet, können aber auch einer offenen Kette angehören.

Wenn die dem Sauerstoff benachbarten Atome Bestandteil eines Heterocyclus sind, stellen die Merocyanine eine Kreuzung zwischen Oxonolen und Cyaninen dar; denn sie enthalten dann einen Ring, der in den Oxonolen, und einen Ring, der in den Cyaninen vorkommt.

Bezüglich Chemie und Synthese der Merocyanine sei auf die bereits genannten Darstellungen verwiesen. Vgl. auch BROOKER, KEYES, SPRAGUE, VAN DYKE, VAN LARE, VAN ZANDT und WHITE (1951). Die für das Verständnis der Sensibilisierung bedeutsamen Eigenschaften der Merocyanine werden noch beschrieben.

2. Die Konfiguration der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Die Konfiguration der Sensibilisierungsfarbstoffe bedarf — besonders auch im Hinblick auf den Charakter dieser Darstellung als eines Fortschrittsberichts — einer eingehenderen Betrachtung:

a) Quantenmechanische Überlegungen sowie gewisse experimentelle Befunde sprechen dafür, daß die Komponenten eines konjugierten Systems sich in eine Ebene orientieren (HÜCKEL 1937, PAULING 1940). Demnach ist die Konfiguration der Cyanine in einfachen Fällen eben anzunehmen. Das heißt unter anderem: Die beiden Heterocyclen eines symmetrischen Cyanins fallen mit ihren Hauptebenen in die gleiche Ebene.

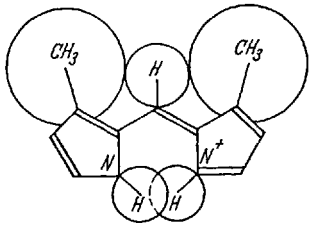
In weniger einfachen Fällen ist aber bei den Cyaninen eine ebene Konfiguration nicht mehr denkbar. Es mögen nämlich die räumlichen Sphären zweier Substituenten eines konjugierten Systems oder eines Substituenten und eines anderen Molekülteils bei der Orientierung in die Ebene des konjugierten Systems sich räumlich überschneiden.

Dann bestehen folgende Möglichkeiten, wie BRUNINGS und CORVIN (1942) sowie BROOKER und Mitarbeiter (1947 und 1953) diskutierten:

1. Die ebene Orientierung wird erzwungen, durch Änderung der Valenzwinkel sich gegenseitig behindernder Gruppen, unter Umständen in Verbindung mit einer teilweisen Durchdringung der VAN DER WAALSschen Sphären dieser Gruppen.

Dieser Fall ist bei mäßiger räumlicher Überschneidung der miteinander kollidierenden Gruppen gegeben.

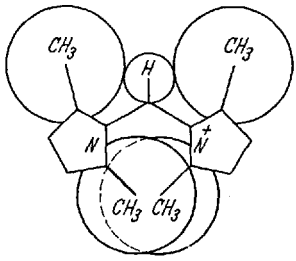
Ein Beispiel ist die von BRUNINGS und CORVIN studierte Verbindung:



2. Die ebene Orientierung wird aufgegeben, durch Herausschwenken der sich wechselseitig verdrängenden Substituenten aus der Ebene des konjugierten Systems.

Dieser Fall tritt ein, wenn die räumliche Überschneidung („crowding") der miteinander kollidierenden Molekelteile so groß ist, daß Valenzwinkelverbiegung und Durchdringung der räumlichen Sphären in einem Maß, wie es zur Aufrechterhaltung der ebenen Struktur notwendig wäre, ausgeschlossen sind.

Ein einfaches Beispiel hierfür ist das N,N'-Dimethyl-Derivat der vorgenannten Verbindung:

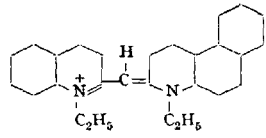


BROOKER und Mitarbeitern (1953) schien es sinnvoller, statt der etwas starren Unterteilung der Cyanine in ebene und nichtebene Verbindungen eine Einstufung der Cyanine in eine kontinuierliche Folge von Verbindungen vorzunehmen, die sich durch den Grad ihrer Raumerfüllung unterscheiden. Dann stehen am Anfang der Folge *„locker"* gebaute Cyanine; das sind Cyanine, bei denen innerhalb einer Molekel der Abstand nicht miteinander verbundener Atome verhältnismäßig

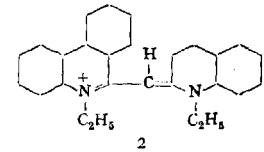
groß und daher die Raumerfüllung verhältnismäßig klein ist. Es folgen *„kompakter"* gebaute Cyanine; das sind solche, bei denen die Atome, die eine Molekel konstituieren, einander bereits sehr nahe sind. Am Ende der Folge stehen schließlich die Cyanine, deren Substituenten sich bei normalen Atomabständen und Bindungswinkeln räumlich überschneiden; zu ihnen zählen auch jene Verbindungen, deren Substituenten, durch den Raummangel bedingt, aus der Ebene des konjugierten Systems herausgedreht sind, die schon erwähnten unebenen Cyanine.

b) Konfiguration und sensibilisierende Wirkung der Cyanine sind miteinander verbunden:

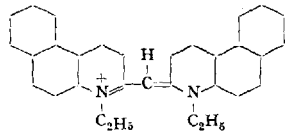
α) SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1941) stellten fest: Von den Cyaninen



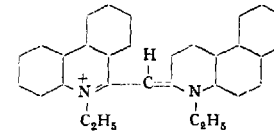
1



2



3



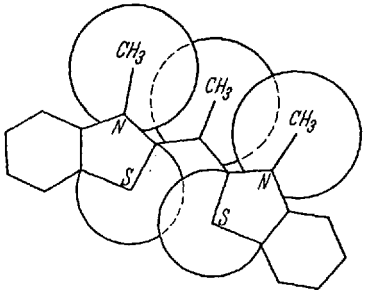
4

sensibilisieren die Verbindungen 1 und 3 gut, ihre Isomeren 2 und 4 aber nicht. Eine ebene Anordnung von 2 und 4 ist bei Annahme normaler Bindungswinkel und Atomabstände nur möglich, wenn nicht miteinander verbundene C-Atome bzw. den Stickstoffatomen benachbarte C-Atome soweit genähert werden, daß ihr Abstand kleiner als 1,6 Å ist, also in die Größenordnung einer normalen Bindung fällt. Wird diese Möglichkeit ausgeschlossen, so bleibt die Annahme: 2 und 4 sind uneben. Diese Schlußweise trifft auf 1 und 3 nicht zu; bei diesen ist eine ebene Anordnung ohne weiteres möglich. Dem Verhalten, daß die ebenen von den angeführten Verbindungen gut, die nichtebenen von diesen aber nicht oder nur sehr schlecht sensibilisieren, maßen die Autoren eine allgemeine Gültigkeit bei.

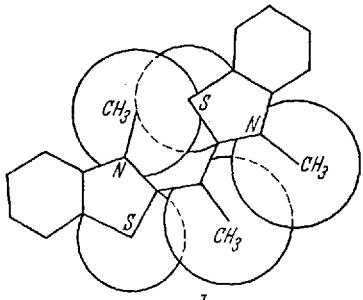
β) BROOKER, WHITE, HESELTINE, KEYES, DENT und VAN LARE (1953) studierten die von SHEPPARD und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen an einer größeren Anzahl von Verbindungen. Sie zeigten im einzelnen, wie sich mit der Abkehr von der ebenen Struktur die sensibilisierende Wirkung ändert. Das Verhalten der Absorption bei der Beurteilung der räumlichen Struktur von Cyaninen mit zu Rate ziehend fanden sie:

1. Bei Verbindungen mit zwei heterocyclischen Ringen und Gruppen in diesen Ringen, die räumlich miteinander kollidieren, behindern sich die Substituenten nicht mehr, wenn die Länge der Kette des konjugierten Systems durch Einschalten weiterer Methin-Gruppen verlängert wird. Bezeichnenderweise wird in diesem Fall mit der Zunahme der Kettenlänge jene sensibilisierende Wirkung beobachtet, die im Fall der Verbindungen mit kurzer Kette vermißt wird.

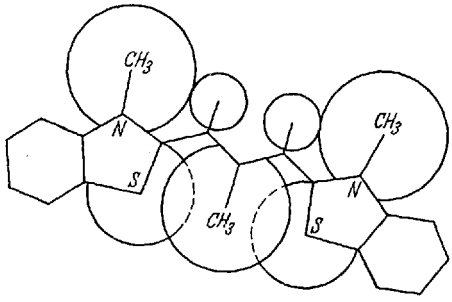
Die Verhältnisse veranschaulicht eine Gegenüberstellung folgender beiden Verbindungen, für die jeweils zwei Strukturformeln erörtert werden:



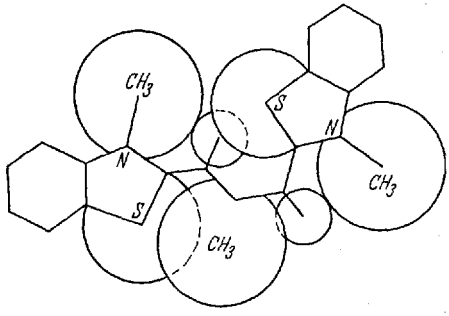
a



b



a

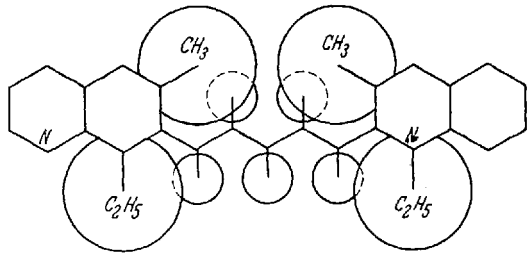


b

Von diesen sensibilisiert die obere, bei der die Ringe nur durch ein C-Atom getrennt sind, schlecht, die untere aber, bei der die heterocyclischen Ringe durch eine Kette von drei C-Atomen getrennt und damit die in ihnen enthaltenen Substituenten weiter voneinander entfernt sind, gut.

2. Unter gewissen Umständen bleibt aber auch bei Kettenverlängerung ein Rest räumlicher Überschneidung erhalten („residual crowding"). Das ist der Fall, wenn die Substituenten nicht nur miteinander, sondern mit der Kette selbst oder einem benachbarten Kettensubstituenten kollidieren. Im Einklang mit den entwickelten Vorstellungen sensibilisieren solche Verbindungen wiederum überhaupt nicht oder nur schlecht.

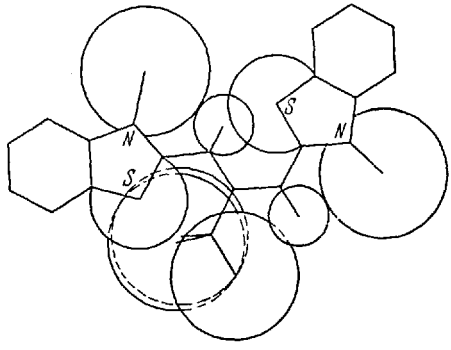
Als Beispiel sei außer jenen von SHEPPARD und Mitarbeitern betrachteten Farbstoffen, die nicht sensibilisieren (s. unter α), auch die Verbindung



angeführt.

3. Das Vorhandensein eines mittelständigen Kettensubstituenten ist mit einer ebenen Verbindungsstruktur vereinbar, solange dieser klein ist. Mit Zunahme der Größe des Substituenten überschneidet sich aber sein Raumbereich mit dem der Kette in zunehmendem Maß, so daß eine Abkehr von der ebenen Struktur der Molekel in steigendem Maß erfolgt („progressive crowding"). Die Begleiterscheinung ist ein Rückgang der sensibilisierenden Wirkung.

Ein Beispiel hierfür liefern die Meso-Alkyl-Derivate des 3,3'-Dimethyl- oder -Diäthylthiacarbocyanins, von denen die folgende Formel das tertiäre Butylderivat veranschaulicht:



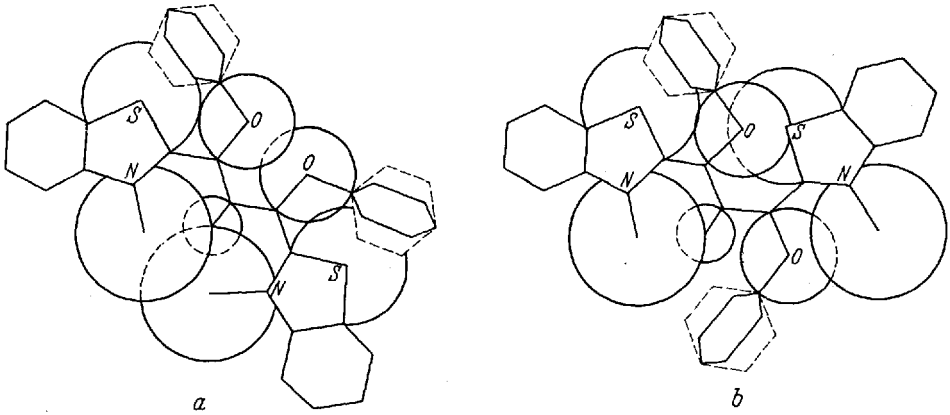
Dieses ist im Gegensatz zu den ersten Gliedern der Reihe von Alkyl-Derivaten, etwa dem Meso-Methyl-Derivat, wiederum kein Sensibilisator.

4. Das Ausbleiben einer Sensibilisierung bei nichtebenen Cyaninen ist indessen, wie die Autoren hervorheben, nur dann auf die unebene Struktur dieser Verbindung zurückführbar, wenn kein anderer Grund für das Fehlen sensibilisierender Wirkung ersichtlich ist. Dazu gehört unter anderem, daß die entsprechenden ebenen Verbindungen sensibilisieren.

γ) BROOKER und Mitarbeiter (1953) ergänzten die Vorstellung vom ebenen Bau der Sensibilisatoren durch die Feststellung, daß die sensibilisierende Wirkung von Cyaninen nicht beeinträchtigt ist, wenn aus

der Ebene des konjugierten Systems Teile der Farbmolekel herausfallen, die außerhalb dieses Systems liegen. Konjugiertes System und außerhalb dieses Systems liegende Gruppen können sogar senkrecht zueinander orientiert sein, ohne daß dies der sensibilisierenden Wirkung Abbruch tut.

Ein Beispiel hierfür bildet folgende Verbindung, in der die aus der Ebene des konjugierten Systems herausfallenden Teile durch Striche markiert sind. Die Anführung von zwei Formelbildern trägt dem Umstand Rechnung, daß zwei Verbindungsstrukturen diskutiert werden:



δ) Die genannten Autoren stellten ferner fest: Die Sensibilisierung ist gegen eine Verdrängung der Substituenten aus der Ebene des konjugierten Systems sehr empfindlich; denn die sensibilisierende Wirkung einer Verbindung nimmt bereits stark ab, wenn diese nur wenig vom ebenen Bau abweicht und die Absorption, die sich bei Aufgabe der ebenen Struktur ebenfalls ändert, noch kaum betroffen ist, wie am Vergleich mit der Absorption der Mutterverbindung erkannt werden mag.

Hieraus wird geschlossen: Die Übertragung der vom Farbstoff absorbierten Lichtenergie auf Bromsilber — ein für die photographische Wirkung dieses Lichts notwendiger Vorgang, wie noch auseinandergesetzt wird — besitzt eine hohe Spezifität, indem geringfügige Änderungen der energieübertragenden Molekel den Energieübergang stark beeinflussen (BROOKER und Mitarbeiter 1953 und 1947).

ε) Die Frage, weshalb unebene Cyanine nicht sensibilisieren, wird damit beantwortet, daß bei Verdrängung der Substituenten aus der Ebene des konjugierten Systems die vom Farbstoff absorbierte Lichtenergie im wesentlichen nicht mehr auf Bromsilber übertragen, sondern in innere Energie der Farbmolekeln umgewandelt wird (WEST und CARROLL 1951, BROOKER und Mitarbeiter 1953).

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die Wirksamkeit sehr brauchbarer Sensibilisatoren von ebenem Bau durch die gleich-

zeitige Anwesenheit von Spuren unebener Cyanine stark herabgesetzt werden kann und dieser Effekt ebenfalls mit einer Umwandlung der Lichtenergie in innere Energie der unebenen Cyanine erklärt wird. Von dieser als Antisensibilisierung bezeichneten Erscheinung ist noch eingehend die Rede (s. S. 577).

Daß die Abkehr von der ebenen Orientierung die Stärke der Adsorption des Farbstoffs an das Halogensilber der photographischen Schicht vermindert und hierdurch eine gewisse Abnahme der Sensibilisierung bewirkt, wird bei Beschreibung der Adsorption der Cyanine auseinandergesetzt (s. S. 530 und 534).

$\varkappa$) Schließlich ist hervorzuheben: Selbst unebene Cyanine vermögen in Gegenwart gewisser Verbindungen — sog. Übersensibilisatoren — verhältnismäßig wirksame Sensibilisatoren zu sein, indem die geringe „sensibilisierende" Wirkung, die sie gewöhnlich zeigen, um einen Faktor größer als 100 gesteigert werden kann. Von dieser bemerkenswerten Erscheinung sei bei Abhandlung der Übersensibilisierung die Rede (s. S. 575 ff.).

B. Die Adsorption der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Wie lange bekannt, ist für die Wirkung eines Farbstoffs als Sensibilisator unerläßlich, daß dieser an das Halogensilber der photographischen Schicht adsorbiert ist. Demgegenüber heben Abweichungen von der ebenen Struktur die sensibilisierende Wirkung des Farbstoffs gewöhnlich zwar weitgehend, aber nicht unbedingt vollständig auf; ja — wie erwähnt wurde und noch näher erörtert wird — vermögen unter gewissen Umständen auch nicht ebene Cyanine verhältnismäßig wirksam zu sensibilisieren.

Adsorptionsuntersuchungen unterrichteten vor allem über den Zustand, in dem die Sensibilisatormolekeln an der Oberfläche des Bromsilbers der photographischen Schicht vorliegen, und schufen damit eine Voraussetzung für das Verständnis des Mechanismus der Sensibilisierung. (Über den Zustand, in dem die Farbmolekeln an der Kornoberfläche vorliegen, unterrichteten auch Absorptionsuntersuchungen, wie aber erst später berichtet wird [s. S. 539 ff.].)

1. Adsorptionsisothermen.

a) Der Ermittlung der Art, in der die Sensibilisierungsfarbstoffe innerhalb der photographischen Schicht adsorbiert sind, diente unter anderem die Bestimmung ihrer Adsorptionsisothermen.

Sheppard und Mitarbeiter (1928, 1932, 1939 [1 u. 2]) bestimmten die Adsorptionsisothermen von Sensibilisierungsfarbstoffen für wäßrige

Bromsilbersuspensionen. DAVEY (1940), CARROLL und WEST (1951) sowie WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952, 1953 und 1954) ermittelten auch die Adsorptionsisothermen von Sensibilisatoren für Bromsilber-Gelatineemulsionen. Auf die inhaltsreichen Arbeiten der an letzter Stelle genannten Autoren wird im folgenden besonders Bezug genommen.

Adsorptionsnachweis und Ermittlung der Adsorptionsthermen können sich nach den zuletzt genannten Autoren folgender sowohl bei gelatinefreien als bei gelatinehaltigen Halogensilbersuspensionen anwendbaren Methoden bedienen:

Eine bekannte Menge des in geeigneter Flüssigkeit aufgelösten Farbstoffs wird der Suspension ebenfalls bekannter Zusammensetzung beigemischt und bis zur Einstellung des „Adsorptionsgleichgewichts" einwirken gelassen — es handelt sich gewöhnlich nicht um ein echtes Gleichgewicht, da die meisten Cyanine irreversibel und nur die Merocyanine reversibel adsorbiert zu werden pflegen, also nur diese durch große Mengen Lösungsmittel wieder vom Halogensilber entfernt werden —; nach beendigter Adsorption wird dann das Halogensilber von der flüssigen Phase[1] getrennt und die in dieser verbleibende Konzentration photometrisch ermittelt; die Differenz des gefundenen Werts gegenüber der Ausgangskonzentration liefert den adsorbierten Teil des Farbstoffs.

Der adsorbierte Farbstoffanteil ist jedoch auch unmittelbar bestimmbar, indem das durch Zentrifugieren abgetrennte Halogensilber aufgelöst, die Lösung zur Aufnahme des Farbstoffs mit Alkohol extrahiert und im Auszug der Farbstoffgehalt wieder photometrisch ermittelt wird.

b) Die Adsorptionsisothermen der Sensibilisierungsfarbstoffe gegenüber Halogensilber- bzw. Halogensilber-Gelatine-Emulsionen wurden in der Weise dargestellt, daß die je Gramm Silberhalogenid adsorbierte Menge des Farbstoffs gegen dessen „freie Konzentration" — das ist die Konzentration in der flüssigen Phase — aufgetragen wird. Die so erhältlichen Isothermen ließen nach den genannten Untersuchungen gewisse Grundformen unterscheiden:

1. Im einfachsten, zuerst von SHEPPARD und CROUCH (1928) beschriebenen Fall nimmt die Menge des adsorbierten Farbstoffs mit seiner freien Konzentration zunächst kontinuierlich zu, um nach Erreichen eines Niveaus, des „Sättigungsniveaus", konstant zu bleiben. Als Beispiel für diese Art der Adsorptionsisothermen führten WEST, CARROLL und WHITCOMB u.a. die in Abb. 6a wiedergegebenen Isothermen an.

Die Isothermen sind im angegebenen Fall durch die Beziehung

$$\frac{m}{M} = \frac{kc}{1 + kc}$$

darstellbar, wenn m die je Gramm Silberhalogenid adsorbierte Farbstoffmenge, M den Sättigungswert von m, c die freie Konzentration des Farbstoffs und k eine Konstante bedeuten. Daß k konstant ist, erweist

[1] Ausführung der Versuche bei etwa 40° C.

der lineare Verlauf der Kurve für c/m als Funktion von c, wie für das in Abb. 6a dargestellte Beispiel Abb. 6b belegt.

Die Übereinstimmung der Gleichung mit der bekannten Beziehung von LANGMUIR für die monomolekulare Adsorption von Gasen legte nahe, das Sättigungsniveau der Farbstoff-Adsorptionsisothermen analog

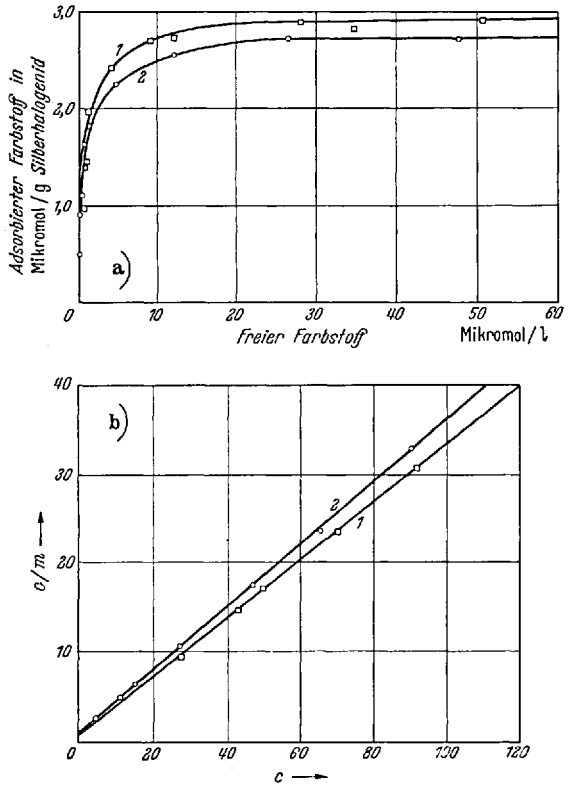


Abb. 6 a u. b. Isothermen der Adsorption (LANGMUIR-Isothermen) an eine Bromsilberemulsion bei 40° C von 1,1'-Dimethyl-2,2'-cyaninjodid (*1*) und 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyaninjodid bzw. Pseudoisocyaninjodid (2). a) Adsorptionsisothermen; b) c/m als Funktion von c. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

dem der LANGMUIRschen Gas-Adsorptionsisothermen mit der Ausbildung einer monomolekularen Schicht zu erklären.

Auch die Adsorption gewisser Cyanine an Glimmer — etwa die Adsorption des Pseudoisocyanins an Glimmer — ließ ein Sättigungsniveau erkennen, indem das System Cyanin + Glimmer in mancher Hinsicht ein Modell für das System Cyanin + Bromsilber darstellt (SKERLAK 1941).

2. In Fällen, in denen die Adsorption des Sensibilisierungsfarbstoffs nicht mehr durch LANGMUIR-Isothermen darstellbar ist, kann doch noch die Tendenz zu dieser Art der Adsorption erhalten sein. Sie zeigt

sich dann darin, daß die Adsorptionsisothermen nach Beimischung des betreffenden Cyanins zur Emulsion wenigstens kurze Zeit ein Sättigungsniveau erkennen lassen, um hernach eine erhöhte und mit dem Verlauf einer LANGMUIR-Isothermen nicht mehr vereinbarte Adsorption aufzuweisen.

Die von SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) gegebene Deutung dieses Verhaltens ist: Das Halogensilber wird zunächst mit einer monomolekularen Schicht bedeckt; aber über dieser ersten Schicht lagern sich weitere Reihen von Farbmolekeln ab. Die Ausbildung der einzelnen Schichten — Zweifach-Schichten, Dreifach-Schichten usw. — kann unter Umständen noch an Stufen im Verlauf der Adsorptionsisothermen erkennbar sein, wie dies Abb. 7 bei Kurve $A + B$ nach Messungen von WEST, CARROLL und WHITCOMB zeigt.

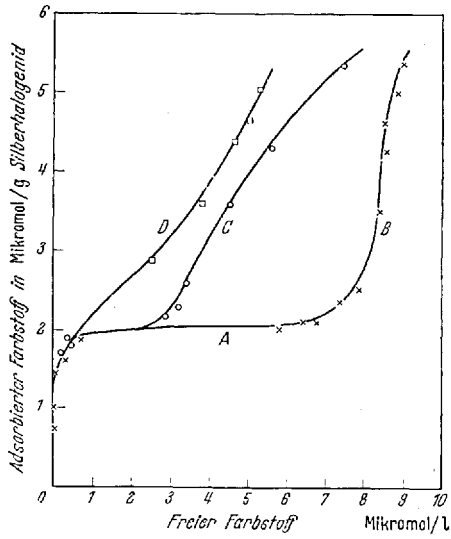


Abb. 7. Isothermen der Adsorption (Mehrschichtenadsorptionsisothermen) an eine Bromsilberemulsion bei 40° C von 5,5'-Dichlor-3,3',9-triäthylthiacarbocyaninbromid. Kurven A und B 3 Std, Kurve C 24 Std und Kurve D 48 Std nach Zugabe des Farbstoffs. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

3. Andere Fälle lassen aus dem Fehlen jeder Andeutung eines Sättigungsniveaus schließen, daß von vorneherein eine Mehrschichtenadsorption erfolgt, indem weitere Schichten angelagert werden, noch bevor die erste vollständig ausgebildet ist. Es ergeben sich dann Isothermen, die von vorneherein — und nicht erst nach einiger Zeit — den Kurven C und D der Abb. 7 entsprechen.

4. Bei einigen Sensibilisierungsfarbstoffen schließlich haben die Adsorptionsisothermen im Gebiet kleiner Konzentrationen eine Sprungstelle und verlaufen nach Überwindung dieser Unstetigkeit teilweise in der Art von LANGMUIR-Isothermen; ein Beispiel eines solchen Verlaufs liefert die von WEST, CARROLL und WHITCOMB bestimmte Isotherme der Abb. 8.

DAVEY (1940), der diese Isothermenart zuerst beschrieb, erklärte: Die Sprungstelle entspricht einer Phasenumwandlung, indem der Farbstoff vor der Unstetigkeit, also bei kleinen Konzentrationen, flach, d.h. mit seiner größten Fläche am Halogensilber haftend, hernach aber, bei größeren Konzentrationen, vor die Notwendigkeit gestellt, weitere

Adsorptionsfläche zu gewinnen, mit der Seitenfläche aufsitzend adsorbiert wird.

Damit ist bereits die Frage angeschnitten, in welcher Weise die Farbmolekeln an der Oberfläche des Halogensilbers angeordnet sind.

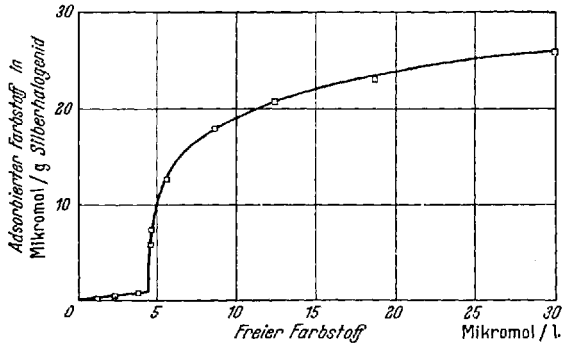


Abb. 8. Isothermen der Adsorption (Isothermen mit Sprungstelle) an eine Bromsilberemulsion bei 40° C von 3,3'-Diäthyloxacarbocyaninjodid. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

2. Anordnung der adsorbierten Farbmolekeln.

a) Die Adsorption von Sensibilisierungsfarbstoffen an das Halogensilber der photographischen Schicht nach Art von LANGMUIR-Isothermen war damit gedeutet worden, daß der Farbstoff beim Sättigungsniveau in einer geschlossenen Schicht von der Dicke einer Farbmolekel adsorbiert wird. Aufschluß über die Anordnung der Farbmolekeln innerhalb dieser Schicht gaben Vergleiche der Fläche, die bei der Sättigungskonzentration von seiten des Halogensilbers zur Adsorption einer Farbmolekel im Mittel verfügbar ist, mit jener Fläche, deren eine Farbmolekel auf Grund ihrer räumlichen Abmessung zur Adsorption bedarf.

Vergleiche dieser Art stellten zuerst LEERMAKERS, CARROLL und STAUD (1937 [2]) sowie SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) an. WEST und CARROLL (1951) sowie WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952) überprüften die dabei entwickelten Vorstellungen in neuerer Zeit an einem umfangreicheren Versuchsmaterial. Das Vorgehen sei an einem Beispiel der zuletzt genannten Autoren, an der Adsorption des 1,1'-Dimethyl-2,2'-Cyanin-Kations an eine gegebene Halogensilber-Gelatine-Emulsion auseinandergesetzt:

Die bei der Sättigungskonzentration zur Adsorption einer Farbmolekel durchschnittlich verfügbare Fläche folgt aus der verfügbaren Gesamtoberfläche des Halogensilbers und der Anzahl im Sättigungsbereich adsorbierter Farbmolekeln. Hierbei ist die Gesamtoberfläche des Halogensilbers aus dem Halogensilbergehalt der Emulsion, der Anzahl Körner im Kubikzentimeter, deren mittlerer Projektion sowie

der Korndichte berechenbar; die Anzahl im Sättigungsbereich adsorbierter Molekeln ist aus der adsorbierten Farbstoffmenge und der Masse einer einzelnen Molekel ermittelbar.

Auf diese Weise errechnete sich im Sättigungsbereich die zur Adsorption eines 1,1'-Dimethyl-2,2'-Cyanin-Ions durchschnittlich verfügbare Halogensilberfläche zu 73,6 Å².

Der Bedarf eines Farbions an Adsorptionsfläche hängt bei gegebenen Abmessungen dieses Ions von seiner Orientierung zur adsorbierenden Fläche ab:

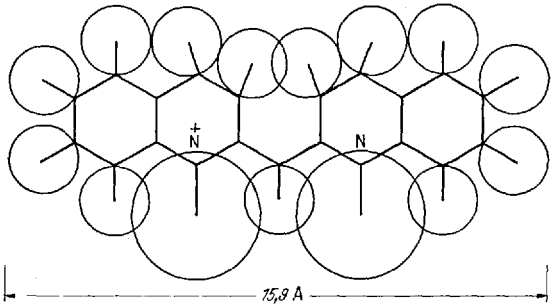


Abb. 9. Das 1,1'-Dimethyl-2,2'-cyaninkation dargestellt mit den VAN DER WAALSschen Radien: Schnitt in der Ebene des konjugierten Systems. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

Abb. 9 veranschaulicht einen Schnitt durch das 1,1'-Dimethyl-2,2'-Cyanin-Ion in der Ebene des konjugierten Systems. Der Darstellung wird entnommen, daß das Ion in der Länge 15,9 Å und in der Höhe 8,1 Å mißt. Die Dicke einer Farbmolekel ist 3,7 Å, wenn die VAN DER WAALSsche Dicke der vorhandenen Heterocyclen zugrunde gelegt wird.

Mit diesen Zahlen errechnen sich als Flächenbedarf:

$\sim$130 Å², wenn die Molekel am Halogensilber mit ihrer größten Fläche — das ist die in der Abbildung wiedergegebene Fläche — haftet;

$\sim$ 70 Å², wenn die Molekel mit ihrer langen Seitenfläche aufliegt und

$\sim$ 35 Å², wenn die Molekel mit ihrer kurzen Seitenfläche haftet.

Der Vergleich dieser Werte mit dem Betrag der tatsächlich verfügbaren Fläche läßt erkennen: Von den Beträgen, die für die unterschiedlichen Orientierungsmöglichkeiten der Farbmolekel ermittelt wurden, kommt der für Aufsitzen mit der langen Seitenfläche errechnete Wert der tatsächlich verfügbaren Fläche sehr nahe.

Aus der annähernden Übereinstimmung, die auch in zahlreichen anderen Fällen zu beobachten ist, wird — einer früheren Schlußweise von SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) entsprechend — vermutet: Die Farbmolekeln machen von der Möglichkeit, sich in

verschiedener Weise zur adsorbierenden Fläche zu orientieren, keinen Gebrauch, sondern haften an dieser mit ihrer Längsseitenfläche in dichtester Packung, d.h. mit ihren Hauptebenen zueinander parallel gestellt.

Ein ganz ähnliches Ergebnis hatte die Untersuchung der Adsorption von Pseudoisocyanin an Glimmer (SKERLAK 1941):

Hierbei wurde ein Tropfen wäßriger Pseudoisocyanin-Lösung von zur Sättigung des Glimmers mit Farbstoff ausreichender Konzentration zwischen zwei frisch gespaltenen Glimmerplatten zerdrückt, ein Teil der farbstoffgesättigten Glimmerfläche ausgemessen und die an dieser — im Gegensatz zur Adsorption der Verbindung an Bromsilber — reversibel adsorbierte Farbstoffmenge colorimetrisch bestimmt. Aus dieser Menge und der von ihr bedeckten Fläche errechnete sich als Haftfläche einer Pseudoisocyanin-Molekel ein Wert von 64 ± 12 Å^2.

Die Abmessungen der Farbmolekel ergaben einen Flächenbedarf von 137, 53 bzw. 30 Å^2, je nachdem ob davon ausgegangen wurde, daß die Molekel mit der größten Fläche, mit der langen Seitenfläche oder mit der kurzen Seitenfläche an Glimmer haftet.

Es lag dann wiederum nahe, aus der Übereinstimmung des mittleren von den berechneten Werten mit dem gemessenen Wert zu schließen, daß die Cyaninmolekeln mit der langen Seitenfläche adsorbiert sind.

b) Bei der beschriebenen Adsorption bestehen für die Farbionen von vornherein zwei Möglichkeiten, sich zu orientieren: Die Farbionen können mit den heterocyclischen Stickstoffatomen zum adsorbierenden Silber hin- oder von diesem fortgerichtet sein.

Bei der Entscheidung, welche von diesen beiden Möglichkeiten verwirklicht ist, knüpften SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) daran an, daß die Adsorption der Cyanine an Halogensilber mit steigender Silberionenkonzentration in der Regel abnimmt. Da gleichzeitig die Adsorption von Silberionen an Halogensilber zunimmt — unter Bildung des „Silberkörpers", wie FAJANS und FRANKENBURGER von überschüssigen adsorbierten Silberionen umgebene Silberkörner nannten —, führten sie den Rückgang der Cyaninadsorption auf eine Verdrängung der adsorbierten Cyanin- durch Silberionen zurück.

Es war dann zu vermuten, daß — ebenso wie der Silberkörper durch elektrostatische Kräfte zwischen den Anionen des Halogensilbers und überschüssigen Silberionen entsteht — auch die Cyaninadsorption durch elektrostatische Kräfte bewirkt wird, und zwar durch solche zwischen den Anionen des Halogensilbers und den konjugierten Ketten der Farbionen, als den Trägern der positiven Ladung dieser Ionen. Diese Vorstellung schließt in sich, daß die konjugierten Ketten mit den Stickstoffatomen zur Halogensilberfläche hingerichtet sind.

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie in Lösungen von Fettsäure mit Wasser an der Grenzfläche Lösung/Luft. Hier weisen die Carboxylgruppen der Fettsäuremolekeln als polarer Molekelteil ins Lösungsinnere und die Kohlenwasserstoffreste als organophiler Teil in die Atmosphäre. Entsprechend sind bei den Cyaninen die heterocyclischen

Stickstoffatome zum Halogensilber hin- und die Kohlenwasserstoffreste von diesem fortgerichtet. Mit Bezug hierauf sprachen SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) von einer „orientierten Adsorption".

Auch beim Glimmer konnte eine Adsorption des Pseudoisocyanins wahrscheinlich gemacht werden, bei der die Farbmolekeln mit den Stickstoffatomen zur adsorbierenden Fläche hin-, die Kohlenwasserstoffreste aber von dieser fortgerichtet sind (SKERLAK 1941).

c) Die „gerichtete Adsorption" der Farbmolekeln war aber noch genauer beschreibbar:

Der Abstand der Molekülebenen des Farbstoffs im Sättigungsgebiet errechnet sich, wenn die einem Farbion zur Verfügung stehende Fläche (im angeführten Beispiel: 73,6 Å^2) durch die Länge des Ions (im Beispiel: 15,9 Å) geteilt wird, gewöhnlich etwas größer (im Beispiel: 4 Å) als die Dicke der heterocyclischen Ringe, wenn diese aus den VAN DER WAALSschen Radien bestimmt wird (im Beispiel: 3,7 Å).

Dieser Unterschied wäre am einfachsten durch die Annahme erklärt: Die Farbmolekeln lassen einen „toten Raum" bestehen, indem sie die zur Adsorption verfügbare Fläche nicht auf die günstigste Weise ausnützen (vgl. z.B. WEST, CARROLL und WHITCOMB 1954).

Eine später näher zu erläuternde Erklärung des Unterschiedes besagt jedoch: Die Molekülebenen bilden mit der adsorbierenden Halogensilberfläche einen Winkel. Mit anderen Worten: Die Farbionen sitzen nicht mit der langen Seiten*fläche*, sondern mit der langen Seiten*kante* auf. Bei einer solchen Anordnung der adsorbierten Molekeln ist ihr Abstand größer als ihre Dicke (s. S. 542).

d) Die Vorstellungen von der Adsorption der Cyaninmolekeln erfuhren eine weitere Vertiefung durch das Studium der Absorption dieser Verbindungen. Wie, späteren Ausführungen vorgreifend, nur angedeutet werde, ergab sich hierbei vor allem:

Die Farbmolekeln liegen bei ihrer orientierten Adsorption als Polymerisate bzw. Aggregate von charakteristischem Bau vor;

bei Farbstoffkonzentrationen, die kleiner sind als die Sättigungskonzentration, ist eine orientierte Adsorption möglich, indem der Farbstoff inselartige Verbände orientiert adsorbierter Molekeln an der Oberfläche des Halogensilbers bildet;

bei Farbstoffkonzentrationen, die kleiner sind als die Sättigungskonzentration, können die Farbmolekeln aber auch als Einzelmolekeln adsorbiert sein; dabei wird im Anschluß an die Deutung der Adsorptionsisothermen mit Unstetigkeitsstellen im Kurvenverlauf angenommen, daß die Farbmolekeln „flach" adsorbiert sind.

3. Natur der Adsorptionskräfte.

a) SHEPPARD, LAMBERT und WALKER hatten (1939 [1]) aus der Abnahme der Cyaninadsorption mit steigender Silberionenkonzentration

auf eine elektrostatische Natur der Adsorptionskräfte geschlossen (s. S. 527).

b) Elektrostatische Kräfte zwischen Farb- und Bromionen vermögen aber die Adsorption der Cyanine an Halogensilber nicht allein zu erklären. Es wird nämlich auch bei hoher Silberionenkonzentration, d.h. bei kleinem p_{Ag}[1], noch eine merkliche Cyaninadsorption an Bromsilber beobachtet; das veranschaulicht Abb. 10, in der die Prozentzahlen adsorbierten Farbstoffs in Abhängigkeit vom p_{Ag} aufgetragen sind. Eine Adsorption der Cyanine im Bereich hoher Silberionenkonzentrationen ist aber mit der Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte schlecht erklärbar; denn diese sollten bei großer Konzentration der Silberionen durch deren Adsorption weitgehend abgesättigt sein.

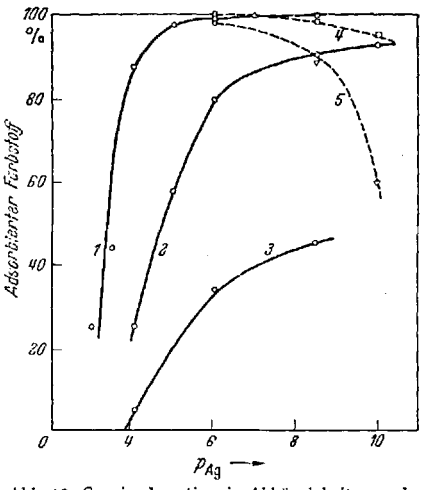


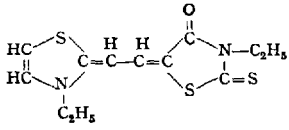
Abb. 10. Cyaninadsorption in Abhängigkeit von der Silberionenkonzentration. *1* Thiacarbocyanin; *2* und *3* Oxacarbocyanine; *4* und *5* Merocyanine. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB).

Die Erklärung der nicht zu vernachlässigenden Cyaninadsorption im Gebiet hoher Silberionenkonzentrationen besagt: Neben elektrostatischen sind noch VAN DER WAALSsche Kräfte, speziell Dispersionskräfte, bei der Cyaninadsorption wirksam. Es sind die gleichen Kräfte, die eine Polymerisation der Cyanine bei der Adsorption und auch in Lösung bewirken, wie noch eingehend erörtert wird (s. S. 540, vgl. auch WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

c) Neben elektrostatischen und VAN DER WAALSschen Kräften können gelegentlich aus der speziellen Struktur der Sensibilisierungsfarbstoffe erklärbare Kräfte Einfluß auf deren Adsorption an Halogensilber haben.

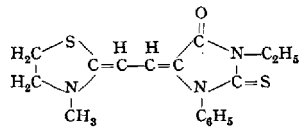
Beispielsweise nimmt bei Merocyaninen mit Rhodanin- und Thiohydantoin-Ringen die Adsorption an AgBr mit fallender Silberionenkonzentration, also mit steigendem p_{Ag} nicht zu, sondern ab.

Kurve 4 der Abb. 10 zeigt das für das Rhodaninderivat:



[1] p_{Ag} = negativer dekadischer Logarithmus der Silberionenkonzentration.

Kurve 5 von Abb. 10 erweist dasselbe für das Thiohydantoin-Derivat:



WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952), die diese Erscheinung beobachteten, erklärten sie damit, daß die genannten Farbstoffe doppelt gebundenen Schwefel enthalten und zwischen diesem und an AgBr adsorbierten Silberionen bindende Kräfte bestehen. Zugunsten dieser Auffassung führen die Autoren eine bathochrome Verschiebung der Absorption von Lösungen dieser Verbindungen bei Silbernitratzugabe an.

4. Adsorption und sterischer Bau.

Die Adsorption der Cyanine an Halogensilber hängt auch vom sterischen Bau des Farbstoffs ab:

a) Cyanine mit großen Substituenten an den heterocyclischen Stickstoffatomen werden langsamer adsorbiert als solche mit kleinen Substituenten an gleicher Stelle. Dies belegt nochmals, daß bei der Adsorption die Stickstoffatome eine Rolle spielen; genauer gesagt, daß die Farbionen mit den Stickstoffatomen zur adsorbierenden Halogensilberfläche hingerichtet sind, wie zuvor aus der Abnahme der Cyaninadsorption mit steigender Silberionenkonzentration der Emulsion geschlossen worden war (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

b) Nichtebene Cyanine werden schwächer adsorbiert als ähnlich gebaute ebene Cyanine (s. auch S. 533).

Nichtebener Bau der Cyanine hat nämlich zur Folge, daß ein Teil der Farbmolekel von der adsorbierenden Unterlage weiter entfernt ist, als bei ebenem Bau der Fall wäre. Der größeren Entfernung eines Molekelteils vom adsorbierenden Halogensilber entspricht eine geringere Wirkung der elektrostatischen Kräfte zwischen Farbstoff und Bromsilber (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

Überdies ist bei sterischer Behinderung der ebenen Orientierung die freie Beweglichkeit der π-Elektronen des konjugierten Systems der Cyanine gestört. Störung der π-Elektronen-Beweglichkeit bedingt eine Verminderung der VAN DER WAALSschen Kräfte gegenüber dem Zustand ungestörter Resonanz. So trägt auch der Abfall der VAN DER WAALSschen Kräfte zur Abnahme der Adsorption nichtebener Cyanine bei (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

5. Konkurrierende Adsorption von Farbstoff und Gelatine.

Die Adsorption der Sensibilisierungsfarbstoffe wird durch die gleichzeitige Adsorption der Gelatine beeinflußt:

Halogensilber adsorbiert Gelatine — einen hochmolekularen Eiweißkörper nicht einheitlicher Zusammensetzung mit Glutin als Grundsubstanz — noch aus verdünnter wäßriger Lösung. Die Adsorption ist mehrschichtig. Sie ist außerdem irreversibel, d.h. durch Wasser nicht rückgängig zu machen. Sie wird verursacht durch elektrostatische Kräfte zwischen dem Anionenteilgitter des Bromsilbers und den polaren Gruppen der Gelatine; die Kohlenwasserstoffreste der Gelatine dürften daher von der adsorbierenden Halogensilberfläche abgewandt sein. Aber die Wechselwirkung zwischen den Kohlenwasserstoffanteilen der Gelatine spielt bei der Adsorption ebenfalls eine Rolle. Eine sich in alledem abzeichnende Analogie zur Cyaninadsorption ist jedoch nur in beschränktem Umfang gegeben, wie hier nicht weiter verfolgt werden möge (SHEPPARD, LAMBERT und SWINEHART 1945, POURADIER und ROMAN 1952[1]).

Die Adsorbierbarkeit der Gelatine hat folgende Konsequenz: Sensibilisierender Farbstoff und Gelatine treten bei ihrer Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht miteinander in Wettbewerb („konkurrierende Adsorption"). Das wirkt sich so aus, daß in Gegenwart der Gelatine größere Farbstoffkonzentrationen erforderlich sind, um die adsorbierte Gelatine von der Oberfläche des Halogensilbers zu verdrängen und durch den Farbstoff zu ersetzen. Insbesondere gilt das für weniger fest adsorbierbare Sensibilisatoren. Indessen wird die Gelatine durch leicht adsorbierbare Sensibilisatoren bzw. genügend hohe Farbstoffkonzentrationen von der Halogensilberoberfläche vollständig verdrängt (SHEPPARD, LAMBERT und KEENAN 1932, WEST, CARROLL und WHITCOMB 1953).

6. Adsorbierte Menge und Sensibilisierung.

a) Die Stärke, mit der ein Farbstoff sensibilisiert, hängt von der adsorbierten Menge, genauer von der Oberflächenkonzentration des adsorbierten Farbstoffs, ab:

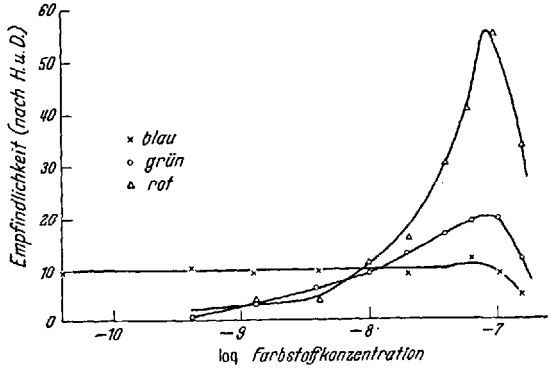


Abb. 11. Empfindlichkeit einer sensibilisierten Schicht im blauen, grünen und roten Gebiet in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. (Nach LEERMAKERS, CARROLL und STAUD.)[2]

Abb. 11 erweist: Die Stärke, mit der ein geeigneter Farbstoff sensibilisiert, steigt mit wachsender Oberflächenkonzentration des

[1] Mit ausführlichem Verzeichnis der diesbezüglichen Literatur.

[2] Der horizontale Verlauf der Kurve für das blaue Gebiet verdient keine Beachtung. Vgl. hierzu SPENCE und CARROLL 1948, S. 1102.

adsorbierten Farbstoffs zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt schließlich wiederum ab.

Im Anschluß hieran entwickelten LEERMAKERS, CARROLL und STAUD (1937 [2]) die Vorstellung: Das Sensibilisierungsmaximum entspricht der Bedeckung der Halogensilberoberfläche mit einer geschlossenen Schicht einfach adsorbierter Farbmolekeln. Die Auffassung schien gerechtfertigt, weil das Verhältnis aus zur Adsorption verfügbarer und zur Adsorption benötigter Halogensilberfläche (s. S. 525) in von den Autoren betrachteten Fällen annähernd 1 war, wenn eine flache Adsorption der Farbmolekeln angenommen wurde.

SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [1]) wiesen darauf hin, daß die Annahme einer flachen Adsorption der Tendenz zur orientierten Adsorption nicht Rechnung trägt und bei Annahme einer solchen Adsorption das Verhältnis von benötigter und verfügbarer Adsorptionsfläche in den von LEERMAKERS, CARROLL und STAUD betrachteten Fällen kleiner als 1 ist. Dem entspricht eine unvollständige Oberflächenbedeckung.

Spätere Untersuchungen von SPENCE und CARROLL (1948) zeigten dann: Die Oberflächenbedeckung ist beim Sensibilisierungsoptimum sehr unterschiedlich, indem dieses zwar bei allen Sensibilisatoren vor vollständiger Oberflächenbedeckung erreicht zu werden scheint, aber bei den einen doch sehr viel früher als bei den anderen; dabei wird das Sensibilisierungsoptimum von Ultrarotsensibilisatoren besonders früh, d.h. bei Konzentrationen, die sehr viel kleiner sind als die Sättigungskonzentration, erlangt.

Der wesentliche Grund für den Rückgang der Sensibilisierung noch vor vollständiger Bedeckung der Halogensilberoberfläche ist die Eigenschaft der Sensibilisierungsfarbstoffe, neben ihrer empfindlichkeitserhöhenden, d.h. sensibilisierenden eine empfindlichkeitserniedrigende, d.h. desensibilisierende Wirkung zu entfalten. Aus der Überschneidung der gegensätzlichen Wirkungen erklärt sich das Zurückbleiben der Sensibilisierung hinter der Oberflächenbedeckung, wie im einzelnen bei Abhandlung der Desensibilisierung betrachtet werde (s. S. 583).

b) Die Menge adsorbierten Farbstoffs und damit die Sensibilisierungsintensität erfahren noch nach der Emulsionsbereitung eine Minderung durch:

1. Zersetzlichkeit des Farbstoffs.

2. Einflußnahme anderer Emulsionsbestandteile. In einer Emulsion vorhandene Stabilisatoren, Netzmittel usf. können den Farbstoff vom Halogensilber verdrängen (vgl. ZWICKY 1955).

3. Einflußnahme des Haftsubstrats. Trimethincyanine mit nicht substituierter Kette ersetzen bei Cellulosenitrat als Emulsionsträger die Bindung an Halogensilber teilweise durch eine Bindung an das Haftsubstrat; bei Gegenwart einer Methyl- oder Äthylgruppe am Meso-C-Atom ist die Farbstoffwanderung, die dem Effekt zugrunde liegt, bereits unterbunden (ZÜND 1954).

7. Adsorptionsstärke und Sensibilisierung.

a) Die Stärke, mit der Cyanine an das Halogensilber der photographischen Emulsion adsorbiert werden, beurteilten WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952 und 1953) an Hand der bei Adsorption eines Mols frei werdenden Wärmemenge.

Die molare Adsorptionswärme folgte aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$Q = \frac{R \ln \frac{c_2}{c_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

wenn in dieser für c_1 und c_2 die Konzentrationen „freien Farbstoffs" bei 40 und 60° C eingesetzt wurden.

Eine größere Höhe der molaren Adsorptionswärme bei ebenen als bei nichtebenen Cyaninen erwiesen: Ebene Cyanine werden stärker adsorbiert als nichtebene Cyanine (s. auch S. 530).

Eine Abnahme der molaren Adsorptionswärme mit wachsender Oberflächenbedeckung des Halogensilbers verriet: Die Adsorptionsstärke ist an der Oberfläche von AgBr örtlich verschieden; die einzelnen Stellen der Oberfläche werden in der Reihenfolge, in der ihr Adsorptionspotential abnimmt, von Farbmolekeln besetzt.

Eine Zunahme der Adsorptionswärme mit Übergang von der „flachen" Adsorption als Einzelmolekeln zur „kooperativen" Adsorption — zur Adsorption als Polymere, wie noch ausgeführt wird — belegte: Die Adsorption wird durch die Wechselwirkung zwischen den Farbmolekeln verstärkt (s. auch S. 548).

Die Befunde zeigten ferner: Die Adsorptionsstärke hängt auch von Emulsionsart und Gelatinekonzentration ab. Über den Einfluß der letztgenannten wurde bereits berichtet (s. S. 530).

b) Beim Vergleich der Adsorptionsstärke mit der Sensibilisierungsintensität ergab sich:

Wenngleich die Adsorption an Halogensilber eine unerläßliche Voraussetzung dafür ist, daß ein Farbstoff als Sensibilisator zu wirken vermag, so besteht doch keine strenge Parallelität zwischen Adsorptions- und Sensibilisierungsstärke:

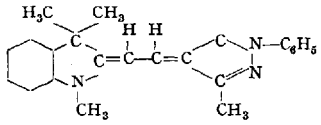
Ein schwächer adsorbiertes Cyanin kann einer stärker adsorbierten Verbindung von ähnlichem Bau als Sensibilisator überlegen sein. Selbst innerhalb homologer Reihen wird eine Parallelität zwischen Adsorptions- und Sensibilisierungsintensität nicht selten vermißt. Zum Beispiel wird 3,3'-Dimethyloxacarbocyanin erheblich stärker adsorbiert als das um zwei CH_2-Gruppen vermehrte 3,3'-Diäthyloxacarbocyanin; aber die

Diäthylverbindung sensibilisiert ungleich besser als das Dimethyl-Derivat (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

c) Die Erklärung des geringen Sensibilisierungsvermögens nicht ebener Cyanine mißt deren schlechter Adsorbierbarkeit nur beschränkte Bedeutung bei. Sie sieht als Hauptursache des mangelnden Sensibilisierungsvermögens dieser Farbstoffe eine Umwandlung der absorbierten Lichtenergie in andere Energieformen an, etwa in innere Energie des Systems, wohingegen die Sensibilisierung eine Übertragung der Energie auf Bromsilber verlangt, wie bereits erwähnt (s. S. 520).

8. Adsorptionsart und Sensibilisierung.

Die Stärke der Sensibilisierung wird auch durch die Art der Adsorption beeinflußt. Das zeigte unter anderem eine Gegenüberstellung der Adsorptions- und Sensibilisierungskurven des Merocyanins.



Eine Diskontinuität im Verlauf der Adsorptionsisothermen erwies die sprunghafte Zunahme der Adsorption dieses Farbstoffes bei gleichzeitigem Aufrichten der zuvor flach adsorbierten Molekeln und auch gleichzeitiger Aggregation der Molekeln, wie später ausgeführt wird (s. S. 547). Der Adsorptionszunahme entspricht eine ebenso unvermittelte Zunahme der Sensibilisierung. Diese mag aber nicht nur durch das Anwachsen der absorbierten Menge, sondern auch durch die geänderte Art der Adsorption bedingt sein (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952).

C. Die Absorption der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Neben der Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht ist für die Wirkung eines Farbstoffs als Sensibilisator unerläßlich, daß er die im Sensibilisierungsbereich wirksame Lichtenergie absorbiert.

Absorptionsuntersuchungen gaben nicht nur über den Spektralbereich Auskunft, in dem ein Farbstoff sensibilisiert, sondern darüber hinaus — in Ergänzung der Adsorptionsuntersuchungen — über den Zustand, in dem die Sensibilisatormolekeln an der Oberfläche des Halogensilbers vorliegen, und die Eigenschaften in diesem Zustand. Sie schufen damit eine weitere Voraussetzung für das Verständnis des Mechanismus der Sensibilisierung.

I. Absorption und Konstitution der Cyanine.

a) Das Absorptionsgebiet eines Sensibilisierungsfarbstoffs bestimmt seinen Sensibilisierungsbereich, wie noch ausgeführt wird (s. S. 548 ff.). Beziehungen zwischen Absorptionsgebiet und Konstitution verbinden daher auch Sensibilisierungsbereich und Konstitution dieser Verbindungen.

Als für die Sensibilisierung wichtigste von diesen Beziehungen erwies sich, daß die Absorption der ebenen Cyanine bei Verlängerung ihrer konjugierten Kette eine langwellige Verschiebung erfährt. Die Kenntnis dieser Beziehung führte frühzeitig dazu, Polycarbocyanine als Sensibilisatoren für das langwellige, besonders das ultrarote Spektralgebiet herzustellen (vgl. z. B. DIETERLE 1939).

Quantitativ wurden die Beziehungen zwischen Absorptions- (und damit auch Sensibilisierungs-)Bereich und Konstitution der ebenen Cyanine von HAMER und Mitarbeitern (BEILENSON, FISHER und HAMER 1936, FISHER und HAMER 1938) sowie BROOKER und Mitarbeitern (BROOKER 1942, BROOKER und Mitarbeiter 1940, 1941, 1942, 1945 und 1951, MEES 1954) untersucht. Hierbei ergab sich, wie kurz zusammengefaßt werde:

1. Bei symmetrischen ebenen Cyaninen verschiebt sich die langwelligste, für den Sensibilisierungsbereich maßgebliche Absorptionsbande mit jeder Verlängerung der Kette um eine Vinyl-Gruppe etwa 1000 Å nach langen Wellen; lediglich die erste Verlängerung der Kette um eine Vinyl-Gruppe pflegt eine etwas größere Verschiebung zu bewirken. Die Absorptionswellenlänge nimmt also gleichmäßig zu und konvergiert nicht gegen einen Grenzwert.

Die Unterschiede der Absorptionswellenlängen von Gliedern zweier verschiedener homologen Reihen symmetrischer Cyanine sind annähernd dieselben, wenn Glieder gleicher Kettenlänge miteinander verglichen werden.

BROOKER veranschaulichte diese Gesetzmäßigkeiten an der in Abb. 12 wiedergegebenen Darstellung der Absorptionswellenlängen acht vinylhomologer Reihen symmetrischer Cyanine.

2. Bei unsymmetrischen ebenen Cyaninen verschiebt sich die langwelligste Absorptionsbande mit jeder weiteren Vinyl-Gruppe, die der Kette zugefügt wird, um einen kleineren Betrag nach langen Wellen. Die Absorptionswellenlänge nimmt also ungleichmäßig zu und konvergiert gegen einen Grenzwert.

Die Absorptionswellenlänge unsymmetrischer Cyanine kann in Fällen annähernd gleicher Basizität der heterocyclischen Substituenten als Mittel der Absorption der entsprechenden symmetrischen Verbindungen berechnet werden. Bei ungleicher Basizität weicht aber der gemessene gegenüber dem berechneten Wert nach kurzen Wellenlängen ab.

Die Abweichung des gemessenen vom berechneten Wert der Absorptionswellenlänge ist um so größer, je größer die Kettenlänge und je größer der Basizitätsunterschied sind (BROOKERsche „Empfindlichkeitsregel").

b) Mit der Lichtabsorption ist ein Übergang des π-Elektronen-Systems der konjugierten Kette der Cyanine in einen höheren Anregungszustand verbunden. Berechnungen dieses Energiesprungs bei ebenen Cyaninen mittels der als bond orbital- und bond molecular-Methode bezeichneten quantenmechanischen Rechenverfahren ergaben

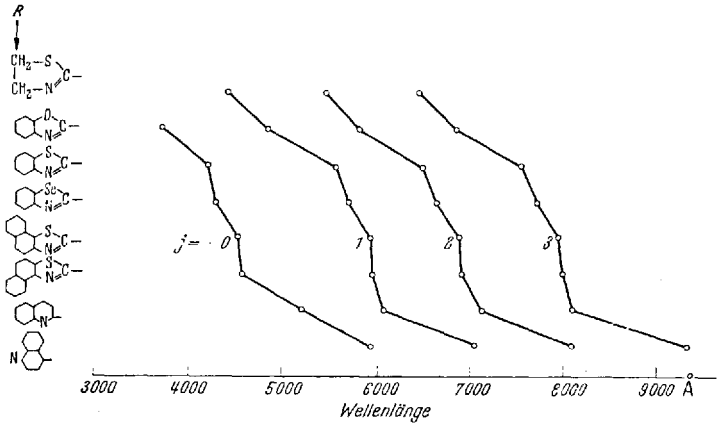


Abb. 12. Absorptionswellenlängen acht vinylhomologer Reihen symmetrischer Cyanine der allgemeinen Form R=CH(—CH=CH)$_j$—R. (Nach BROOKER.)

ein Anwachsen der Absorptionswellenlänge mit der Kettenlänge und im Fall der bond orbital-Methode auch eine Konvergenz der Absorption mit der Kettenlänge, vermittelten aber keine richtigen Absolutwerte der Wellenlänge (HERZFELD 1942, HERZFELD und SKLAR 1942).

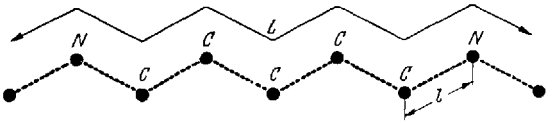


Abb. 13. Zur Elektronengastheorie der Lichtabsorption: Polymethinzickzackkette eines Dicarbocyanins. l = Abstand benachbarter Kettenatome; L = Länge der gesamten Zickzackkette. (Nach H. KUHN.)

c) Die Verschiebung der Absorption ebener Cyanine mit der Kettenlänge beschrieb annähernd quantitativ eine von H. KUHN entwickelte quantenmechanische Methode, die sog. „Elektronengastheorie der Lichtabsorption" (KUHN 1948, 1950 u. 1951 [1 u. 2]):

Analog der SOMMERFELDschen Beschreibung gewisser Eigenschaften der Metalle unter der Annahme, daß in diesen die Valenzelektronen ein 3-dimensionales Elektronengas bilden, nimmt die Elektronengastheorie an: Das 4. Valenzelektron jeden Ketten-C-Atoms, d.h. sein π-Elektron, und insgesamt drei von den Elektronen der beiden endständigen N-Atome bilden ein eindimensionales Elektronengas, indem sie längs der Polymethinkette und zwar nur längs dieser frei beweglich sind; dabei ist die Polymethinkette, durch die Bindungswinkel der C-Atome bedingt, zickzackförmig zu denken (s. Abb. 13).

α) Im Fall der symmetrischen Cyanine war weiter die Vorstellung: Die potentielle Energie eines einzelnen Elektrons des Elektronengases kann in erster Näherung längs der Kette konstant und an deren Enden gleich unendlich gesetzt werden (genau besehen nimmt die potentielle Energie des Elektrons mit Passieren der Ketten-C-Atome periodisch zu und ab und steigt an den Enden stark, aber nicht unendlich an [s. Abb. 14]).

Die SCHRÖDINGER-Gleichung eines π-Elektrons ist dann die eines Elektrons innerhalb eines „eindimensionalen Kastens" von der Länge der Polymethin-Zickzackkette. Diese Gleichung ist unmittelbar aufzustellen. Ihre Lösung liefert die Energieeigenwerte, die dem Elektron unter der Randbedingung eines unendlich hohen Potentials an den Enden des Kastens zukommen. Die Eigenwerte entsprechen der Energie des Elektrons in den verschiedenen möglichen Anregungszuständen.

Von der Kenntnis dieser Energiewerte zur Kenntnis des mit der Lichtabsorption verbundenen Energiesprungs führt die Vorstellung: Die π-Elektronen besetzen,

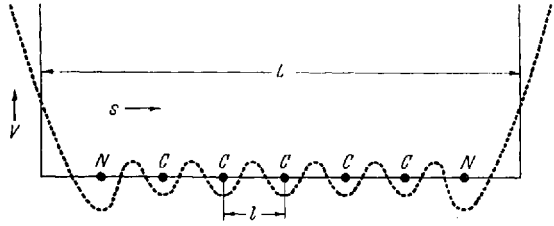


Abb. 14. Zur Elektronengastheorie der Lichtabsorption: Potentielle Energie V eines π-Elektrons in Abhängigkeit von dessen Ort s innerhalb der Polymethinkette. (Nach H. KUHN.)

wenn ihre Anzahl N ist, die $\frac{N}{2}$ untersten von den möglichen Energiezuständen; denn das PAULI-Verbot erlaubt den Aufenthalt von lediglich zwei Elektronen, die sich durch ihren Spin unterscheiden, im gleichen Quantenzustand. Der niedrigstmögliche und damit bei der Lichtabsorption wahrscheinlich erfolgende Energiesprung ist daher der vom Zustand $\frac{N}{2}$ in den Zustand $\frac{N}{2}+1$. Die Differenz der Energiewerte dieser Zustände liefert dann die Anregungsenergie ΔE und hierdurch mittels der bekannten Beziehung $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ auch die Absorptionswellenlänge λ (h = Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit).

Die SCHRÖDINGER-Gleichung des eindimensionalen Elektronengases lautet:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(s)]\,\psi = 0$$

s = Abstandskoordinate (s. Abb. 14),
m = Masse des Elektrons,
E = Gesamtenergie des Elektrons,
$V(s)$ = potentielle Energie des Elektrons als Funktion seiner Abstandskoordinate,
ψ = Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Aus den Annahmen über die potentielle Energie des Elektrons folgen die Randbedingungen:

$V = 0$ für $0 < s < L$ (L = Länge der Polymethin-Zickzackkette)
$V = \infty$ für $s < 0$ und $s > L$.

Mit den Randbedingungen folgen als Energieeigenwerte:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2} \text{ mit } n = 1, 2, 3, \ldots .$$

Daraus ergibt sich die Anregungsenergie:

$$\Delta E = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{h^2}{8 m L^2} (N + 1)$$

und die Absorptionswellenlänge

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8 mc}{h} \frac{L^2}{N + 1}$$

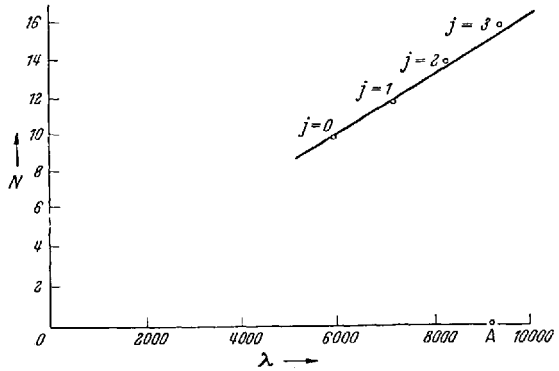


Abb. 15. Absorptionswellenlängen λ einer homologen Reihe symmetrischer Cyanine in Abhängigkeit von der Anzahl N der π-Elektronen der Polymethinkette. j = Parameter der im Text angegebenen Strukturformel. Ausgezogene Linie: mit der Elektronengasmethode berechneter Absorptionsverlauf. Umkreiste Punkte: von BROOKER gemessene Absorptionswerte. (Nach H. KUHN.)

bzw. mit $L = l \cdot N$ (wenn l den Abstand zweier benachbarter Ketten-C-Atome bedeutet)

$$\lambda = \frac{8 mc}{h} \frac{l^2 + N^2}{N + 1} . \tag{1}$$

Diese Gleichung gilt indessen nur für symmetrische ebene Cyanine („ungestörtes Elektronengas").

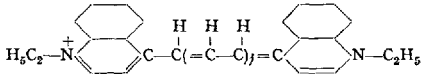
β) Im Falle unsymmetrischer Cyanine wurde das Potential eines π-Elektrons längs der Kette nicht mehr konstant, sondern sinusförmig angenommen.

Unter diesen Umständen ergab sich, wenn V_0 die Amplitude des sinusförmigen Potentialverlaufs ist:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{V_0}{hc}\left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8 mc} \frac{N+1}{L^2}} . \tag{2}$$

Diese Beziehung für das „gestörte Elektronengas" geht bei $V_0 = 0$ in die für das „ungestörte Elektronengas" über.

Abb. 15 veranschaulicht mit der Gleichung des ungestörten Elektronengases berechneten und von BROOKER gemessenen Verlauf der Absorption symmetrischer ebener Cyanine der allgemeinen Form:



Zwischen berechneten und gemessenen Werten besteht Übereinstimmung.

Abb. 16 stellt mit der Gleichung des gestörten Elektronengases für eine wachsende Anzahl von Doppelbindungen unter Vorgabe verschiedener V_0-Werte berechnete Absorptionswellenlängen dar. Ersichtlich konvergiert die Absorptionswellenlänge um so stärker, je größer V_0 ist. Die Konvergenz unsymmetrischer Cyanine ist also mit der durch Annahme eines sinusförmigen Potentialverlaufs korrigierten Beziehung beschreibbar.

γ) Die Elektronengastheorie erlaubte auch, die Verschiebung der Absorption gewisser Azacyanine gegenüber der Absorption ihrer Mutterverbindung zu verstehen:

Der Ersatz der mittleren CH-Gruppe eines symmetrischen Cyanins durch ein Stickstoffatom stabilisiert den angeregten Zustand, wenn die Anzahl der Doppelbindungen ungerade ist, und stabilisiert den Grundzustand, wenn diese Anzahl gerade ist. Stabilisierung erfolgt nämlich dann, wenn das „elektronenhungrige"

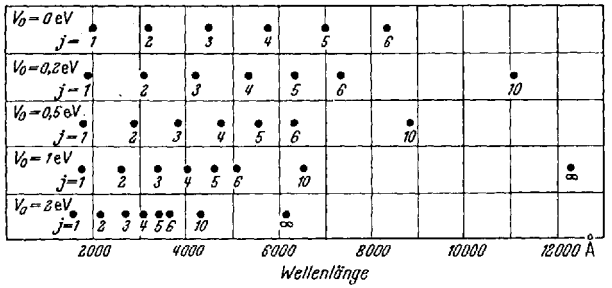


Abb. 16. Änderung der Absorption mit wachsender Kettenlänge nach Gl. (2) bei Vorgabe verschiedener V_0-Werte. j gibt die Anzahl der Vinylgruppen in der Kette an. (Nach H. KUHN.)

N-Atom gerade mit einem Ort maximaler Elektronendichte zusammenfällt. Der durch Stabilisierung des *angeregten* Zustands eintretende Verlust an potentieller Energie bedingt ein Näherrücken von Grund- und angeregtem Zustand und erklärt damit die in diesem Fall beobachtbare Rotverschiebung der Absorption der Azaderivate gegenüber der Absorption der Mutterverbindung. Der durch Stabilisierung des *Grundzustands* erfolgende Verlust an potentieller Energie verursacht ein Auseinanderweichen von Grund- und angeregtem Zustand und macht dadurch die in diesem Fall festzustellende Blauverschiebung der Absorption des Azaderivats gegenüber der Absorption der Mutterverbindung verständlich.

2. Absorption und Aggregation der Cyanine.

Die Aufdeckung von Absorptionsänderungen der Cyanine durch eine Aggregation ihrer Molekeln wurde bedeutsam:

für das Verständnis des Bereichs, in dem die Farbstoffe sensibilisieren,

für das Verständnis des Zustands, in dem die Farbstoffe an der Oberfläche des photographischen Korns adsorbiert sind,

und für das Verständnis der Weise, in der die absorbierte Lichtenergie vom Farbstoff auf Bromsilber übertragen wird.

a) α) Wie zunächst ohne Bezug auf die Sensibilisierung mitgeteilt wurde, fanden SCHEIBE und Mitarbeiter (1938, 1939, 1948 und 1953)[1] sowie teilweise auch JELLEY (1936 und 1937):

[1] Zusammenfassende Darstellungen, deren ausführliches Literaturverzeichnis erlaubt, die Literaturbelege im vorliegenden Abschnitt einzuschränken.

Wäßrige Lösungen von Cyaninen, wie sie zur Sensibilisierung verwendet werden, verhalten sich in verdünntem Zustand in ihrer Absorption annähernd wie alkoholische Lösungen — deren Absorption liegt in erster Linie den berichteten Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution der Cyanine zugrunde —.

Mit wachsender Konzentration tritt aber bei wäßrigen Lösungen geeigneter Cyanine auf der kurzwelligen Seite der Primärbande eine neue Bande auf oder wird eine dort befindliche schwache Bande verstärkt; gleichzeitig geht die erste Bande zurück. Wird schließlich die Farbstoffkonzentration noch weiter erhöht, so erscheint bei Rückentwicklung auch der zweiten Bande noch eine dritte Bande; diese liegt teils noch kurzwelliger als die Sekundärbande, teils aber noch langwelliger als die Primärbande; im letzten Fall ist sie durch eine außerordentlich geringe Halbwertsbreite sowie eine sehr große Absorptionsintensität charakterisiert.

Das typische Beispiel für den ersten Fall lieferten Pinacyanolchloridlösungen mit den Banden 6050, 5480 und 5100 Å bei deren Aufzählung in der Reihenfolge des Auftretens mit wachsender Konzentration (vgl. Abb. 17).

Das typische Beispiel für den zweiten Fall bildeten Lösungen des Pseudoisocyaninchlorids mit den Banden 5300, 4900 und 5725 Å bei entsprechender Aufzählung (vgl. Abb. 18).

Lösungen des 5,6,6'-Trimethylpseudoisocyaninchlorids vereinigten sogar beide Absorptionsarten, indem sie nach der Primärbande zunächst eine kurzwelligere, dann eine noch kurzwelligere und schließlich die langwellige Bande mit geringer Halbwertsbreite und hoher Intensität zeigten.

SCHEIBE erklärte den Absorptionswandel damit, daß in der Lösung vorhandene Farbionen unter der Wirkung von Dispersionskräften in Gleichgewichten Dimere und höher Polymere bilden („reversible Polymerisate"), wobei entsprechen:

Der in verdünnten Lösungen dominierenden Bande	das monomere Farbion,
der gegenüber der Absorption des Monomeren nach kurzen Wellen verschobenen Bande	das Dimere des Farbions,
der noch kurzwelliger als die Absorption des Dimeren liegenden Bande, auch H-Bande genannt,	ein höher Polymeres des Farbions, „Hochpolymeres mit kurzwelliger Absorption" genannt, teilweise auch als „H-Aggregat" bezeichnet,
der noch langwelliger als die Absorption des Monomeren liegenden Bande, auch I-Bande genannt,	ein höher Polymeres des Farbions, „Hochpolymeres mit langwelliger Absorption" genannt, teilweise auch als „I-Aggregat" bezeichnet.

β) SCHEIBE und Mitarbeiter fanden ferner: Das Hochpolymere mit langwelliger Absorption fluoresciert innerhalb seines Absorptions-

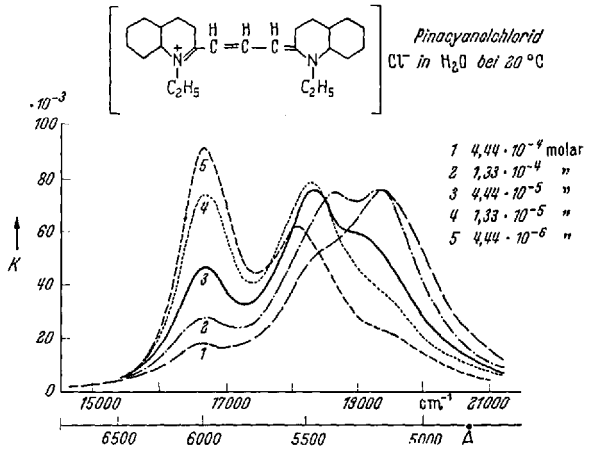


Abb. 17. Absorption wäßriger Pinacyanolchlorid-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Nach SCHEIBE.)

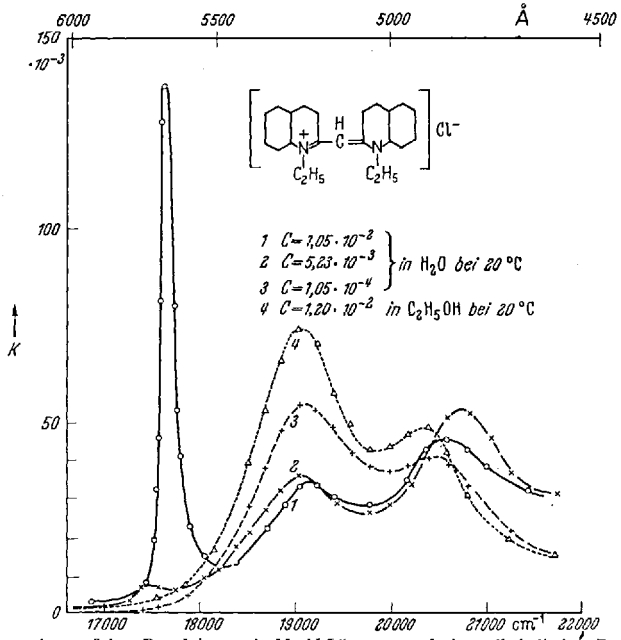


Abb. 18. Absorption wäßriger Pseudoisocyaninchlorid-Lösungen und einer alkoholischen Pseudoisocyaninchlorid-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration. (Nach SCHEIBE.)

bereichs. Die Fluorescenz wird durch Spuren gewisser Verbindungen — z. B. Brenzkatechin in Mengen von $1:10^6$ zur Menge des Farbstoffs — gelöscht.

Die Fluorescenzlöschung durch derart kleine Mengen einer Löschsubstanz deuteten die Autoren damit, daß das Hochpolymere mit langwelliger Absorption absorbierte Lichtenergie längs seiner ganzen Ausdehnung fortleiten kann (SCHEIBE, SCHÖNTAG und KATHEDER 1939).

γ) Die Struktur des durch seine Fähigkeit zur Energiefortleitung ausgezeichneten Polymeren wurde von den genannten Autoren bei Verwendung von Pseudoisocyanin als Testsubstanz eingehend untersucht. Hierbei ergaben eine Viscositätszunahme wäßriger Lösungen des Farbstoffs bis zur Gelatinierung in jenem Bereich, in dem die für

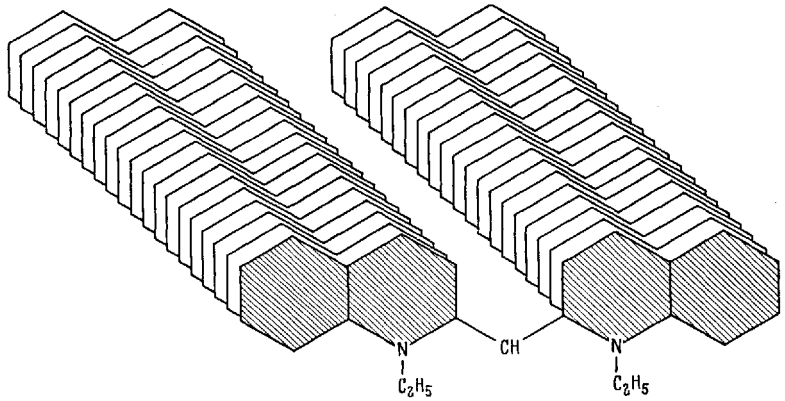


Abb. 19. Die Struktur der Hochpolymeren von Pseudoisocyanin bei Annahme genau linearer Anordnung der Farbmolekeln hintereinander. Siehe aber Text und Abb. 20. (Zeichnung nach DICKINSON.)

das Hochpolymere charakteristische Absorptionsbande auftritt, eine Ausrichtbarkeit der Polymerisate durch Strömung bei gleichzeitigem Auftreten von Vorzugsrichtungen der Lichtabsorption und Fluorescenz, das Verhalten des Farbstoffs bei seiner Adsorption an Glimmer (s. auch S. 527) und andere Befunde:

Im Hochpolymeren mit langwelliger Absorption bzw. im I-Aggregat sind die einzelnen Farbionen unter Parallelstellung ihrer Molekülebenen, d.h. der Ebenen ihres konjugierten Systems (s. S. 515) gleichwie auf einem Faden aneinandergereiht. Hierbei mag zunächst daran gedacht werden: Die Farbmolekeln seien genau linear hintereinander angeordnet, wie dies Abb. 19 zeigt (s. aber unten).

HOPPE (1944) vervollständigte dieses Bild durch Strukturanalysen sedimentierter und eingetrockneter Schichten des Polymerisats mit Röntgenstrahlen. Diese Untersuchungen führten zu der Vorstellung:

Die Molekeln des Aggregats sind zur Fadenrichtung — und damit im Fall der Adsorption an eine Unterlage auch zu dieser — nicht senkrecht, sondern schräg gestellt, beim Pseudoisocyanin unter einem Winkel von 59°.

Die Befunde der Strukturanalysen mit Röntgenstrahlen sowie das Verhalten bei der Adsorption an Glimmer legten ferner nahe: Die Farbmolekeln sind nicht genau linear, sondern zickzackförmig hintereinandergereiht; das N-Atom einer vorhergehenden Molekel kommt nicht auf das entsprechende N-Atom der folgenden Molekel, sondern die benachbarte Methingruppe dieser Molekel zu liegen. Vgl. hierzu Abb. 20.

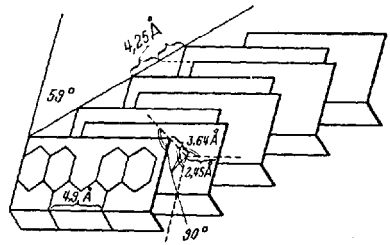


Abb. 20. Die Struktur des Hochpolymeren von Pseudoisocyanin bei Berücksichtigung der Schrägstellung der Molekülebenen und Annahme zickzackförmiger Anordnung der Farbmolekeln hintereinander. (Nach SCHEIBE.)

δ) Aus dem Befund, daß die Einzelmolekeln zur Längsachse des von ihnen gebildeten Polymerisats schräg gestellt sind, schloß dann FÖRSTER (1946):

Die elektrischen Momente der Elektronenoszillatoren, die den Molekeln entsprechen, aus denen sich die Hochpolymeren zusammensetzen, sind beim Hochpolymeren mit langwelliger Absorption bzw. beim I-Aggregat gleichphasig, beim Hochpolymeren mit kurzwelliger Absorption bzw. beim H-Aggregat ungleichphasig miteinander gekoppelt.

Mit dieser Annahme war die langwellige Absorption sowie das Auftreten einer Fluorescenz beim einen und die kurzwellige Absorption sowie das Fehlen einer Fluorescenz beim anderen Hochpolymeren erklärbar.

Im einzelnen gilt, wenn eine Abwandlung der FÖRSTERschen Vorstellungen durch SCHEIBE (1948) berücksichtigt wird:

Beim Dimeren (vgl. Abb. 21) spaltet der Elektronenanregungszustand durch die Kopplung der den beiden Farbmolekeln entsprechenden Elektronen zweifach auf. Hierbei entspricht das höhere Anregungsniveau Elektronenoszillatoren, deren Momente, wenn diese in Richtung der kurzen Achse der „Molekülplättchen" genommen werden, mit der Phasendifferenz 0 verknüpft sind; das niedrigere Anregungsniveau aber Elektronenoszillatoren, deren Momente mit der Phasendifferenz 180° verbunden sind. Daß das erstgenannte Niveau das höhere, das zuletzt angeführte aber das niedrigere ist, wird daraus anschaulich, daß im ersten Fall die ungleichnamigen Pole des Moments weiter voneinander entfernt sind als im zweiten Fall (s. Abb. 21).

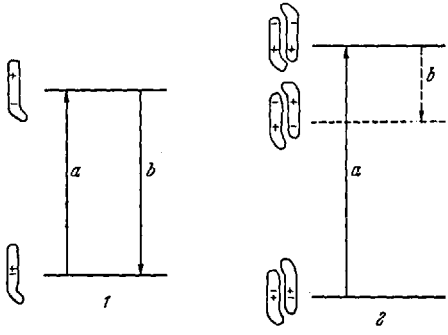


Abb. 21. Zur Lichtabsorption und -emission der SCHEIBEschen Polymeren: Optischer Übergang *1* in der Einzelmolekel und *2* in der Doppelmolekel; *a* bei Absorption und *b* bei Emission von Licht. (Nach SCHEIBE).

Das für die Emission und Absorption von Licht maßgebliche resultierende Moment hat nun bei gleichphasiger Kopplung (oberes Anregungsniveau) einen endlichen Wert, aber bei Kopplung mit einer Phasendifferenz von 180° den Wert 0. Entsprechend dem endlichen Wert des Moments im oberen Anregungszustand mag zwischen diesem und dem Grundzustand ein Austausch von Lichtenergie sowohl in Absorption als auch in Emission erfolgen. Dem Wert 0 des Moments im unteren

Anregungszustand entspricht, daß zwischen diesem und dem Grundzustand Übergänge unter Aufnahme bzw. Abgabe von Strahlung nicht möglich sind.

Beim Hochpolymeren mit kurzwelliger Absorption (vgl. Abb. 22) liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Dimeren. Entsprechend n Komponenten des Polymerisats ist hier das Anregungsniveau n-fach aufgespalten, so daß ein Band einander nahegelegener Energiezustände entsteht. Bei senkrechter Orientierung der Molekeln zur Fadenrichtung entspricht die obere Bandgrenze gleichphasiger Kopplung der Elektronenoszillatoren, die untere Grenze aber einer Kopplung dieser Oszillatoren mit einer Phasendifferenz von 180°. Dazwischen liegen alle Zustände, die nicht diesen Extremfällen entsprechen. Das resultierende Moment hat an der oberen Grenze wiederum einen endlichen Wert, an der unteren Grenze hingegen den Wert 0. Dem entspricht dann auch wiederum, daß Übergänge unter Aufnahme

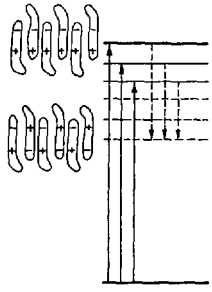


Abb. 22. Zur Lichtabsorption und -emission der SCHEIBEschen Polymeren: Optische Übergänge im Hochpolymeren mit kurzwelliger Absorption und ohne Fluorescenz. (Nach SCHEIBE.)

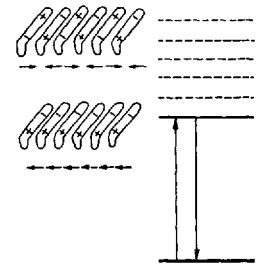


Abb. 23. Zur Lichtabsorption und -emission der SCHEIBEschen Polymeren: Optische Übergänge im Hochpolymeren mit langwelliger Absorption und mit Fluorescenz. (Nach SCHEIBE.)

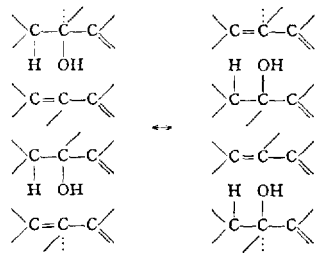
von Lichtenergie vornehmlich zwischen der *oberen* Bandkante und dem Grundzustand erfolgen, während solche zwischen der *unteren* Bandkante und dem Grundzustand nicht möglich sind.

Beim Hochpolymeren mit langwelliger Absorption (vgl. Abb. 23) tritt in den bisher beschriebenen Verhältnissen eine Änderung dadurch ein, daß die „Molekülplättchen" zur Fadenrichtung schräg gestellt sind. Mit zunehmender Schrägstellung erfolgt nämlich eine Umkehr des Vorzeichens der Wechselwirkung zwischen den Elektronenoszillatoren, indem jetzt bei der Phasendifferenz 0 die ungleichnamigen Pole des Moments benachbarter Molekeln einander nahe sind, während bei senkrechter Orientierung die gleichnamigen Pole des Moments benachbarter Molekeln einander am nächsten sind. Daher entspricht die Kopplung mit der Phasendifferenz 0 der unteren Grenze des Anregungsniveaus, die Kopplung mit der Phasendifferenz 180° aber der oberen Grenze dieses Niveaus. Werden dann die Komponenten des Moments, das in der kurzen Achse des „Molekülplättchens" veränderlich ist, in Richtung des Fadens genommen und zusammengesetzt, so resultiert jetzt für die untere Grenze ein endliches Moment, für die obere Grenze das Moment 0. Dies bedingt, daß Übergänge unter Aufnahme bzw. Abgabe von Strahlung vornehmlich zwischen unterer Bandkante und Grundzustand stattfinden, während solche zwischen oberer Bandkante und Grundzustand verboten sind.

Aus der Höhe der erlaubten Energieniveaus folgt unmittelbar: Das zuerst besprochene Hochpolymere absorbiert bei kürzeren Wellen, das zuletzt besprochene Hochpolymere aber bei längeren Wellen als das Monomere, dessen Absorption einem mittleren Niveau entsprechen dürfte.

ε) Um zu erklären, daß das Hochpolymere langwelliger Absorption nur in Gegenwart von Wasser entsteht, erörterten SHEPPARD (1942) und MATTOON

(1944) eine Verknüpfung der Farbionen in den Aggregaten durch Wassermolekeln. MATTOON diskutierte beispielsweise eine Struktur mit den beiden Resonanzformen:



Diese unterscheiden sich darin, daß die auf zwei Farbionen entfallende Wasserpartikel das eine Mal der einen und das andere Mal der anderen Farbmolekel angehört.

b) Den beschriebenen Verhältnissen erwies sich nun die Absorption an das Halogensilber der photographischen Schicht adsorbierter Cyanine weitgehend ähnlich:

Die Absorption der Cyanine in diesem Zustand konnte als solche bestimmt werden, d.h. aus den Werten von Reflexion, Transparenz und Streuung; vielfach wurde sie aber lediglich an Hand des Reflexionsspektrums der sensibilisierten Schicht oder an Hand des Sensibilisierungsspektrums beurteilt. Die Möglichkeit zur Beurteilung an Hand des Reflexionsspektrums ergab sich daraus, daß Absorption und Reflexion zueinander gegensinnig verlaufen. Die Möglichkeit zur Beurteilung an Hand des Sensibilisierungsspektrums folgte aus der noch zu erörternden Parallelität von Absorption und photographischer Empfindlichkeit (s. S. 548).

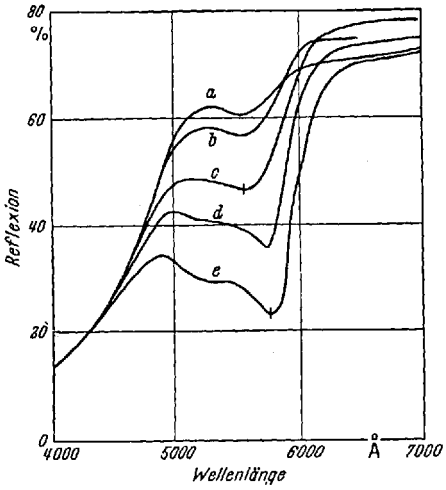


Abb. 24. Reflexionsspektren einer mit 1,1'-Diäthyl-8,8'-dimethyl-2,2'-cyanininjodid sensibilisierten Emulsion. Die Farbstoffkonzentration steigt von *a* nach *e* an. Die Minima der Kurven *d* und *e* entsprechen der Absorption des I-Aggregats. Der unvermittelte Übergang von der Absorption der Monomeren zu der des I-Aggregats entspricht einer Diskontinuität der Adsorption. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

Reflexionsspektren adsorbierter Sensibilisatoren hatten früher LEERMAKERS (1937), LEERMAKERS, CARROLL und STAUD (1937) sowie SHEPPARD, LAMBERT und WALKER (1939 [2] u. 1941) aufgenommen; diese Messungen ergänzten in neuerer Zeit CARROLL und WEST (1951) sowie WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952). Ein von den zuletzt genannten Autoren aufgenommenes Spektrum gibt Abb. 24 wieder.

Sensibilisierungsspektren benutzten zur Erforschung des „Adsorptionsspektrums" — so nannte SHEPPARD das Absorptionsspektrum der adsorbierten Sensibilisatoren — neben anderen SCHEIBE und Mitarbeiter (1939). Ein solches Spektrum und das Absorptionsspektrum des gleichen Farbstoffs in Lösung gibt Abb. 25 wieder.

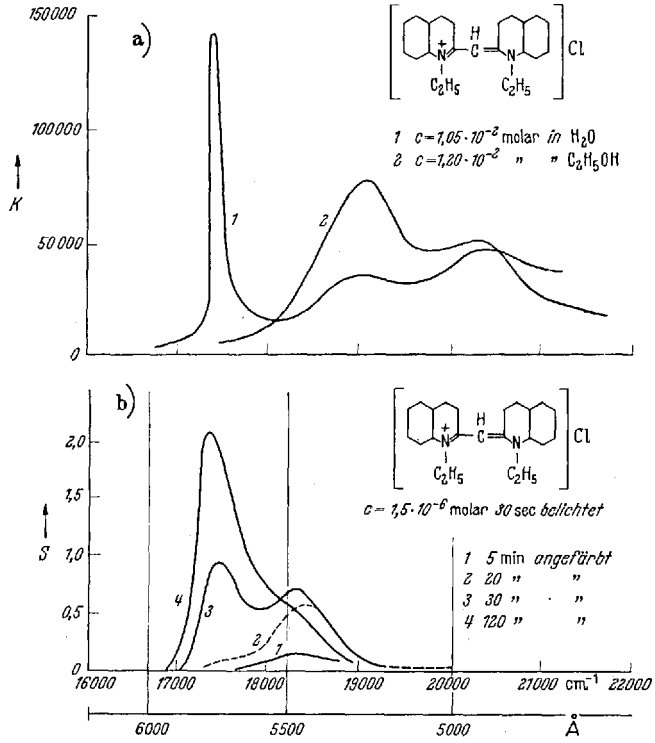


Abb. 25a u. b. a Absorptionsspektren von Pseudoisocyaninchlorid-Lösungen: *1* Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung. *2* Absorptionsspektrum einer alkoholischen Lösung. b Sensibilisierungsspektren bei verschiedener Anfärbezeit. (Nach SCHEIBE und Mitarbeitern.)

Die aufgenommenen Absorptions-, Reflexions- und Sensibilisierungsspektren zeigten: Die Absorption der Cyanine erleidet innerhalb der photographischen Schicht mit steigender Konzentration unter geeigneten Umständen die gleichen Änderungen wie in wäßrigen Lösungen.

Dieser Befund wurde damit erklärt, daß die Farbionen auch bei der Adsorption an das Emulsions-Halogensilber gegebenenfalls zu Dimeren und höher Polymeren zusammentreten, wobei diesen die gleichen Eigenschaften und die gleiche Struktur zukommen, wie vorher auseinandergesetzt.

Hieraus ergab sich: Der Sensibilisierungsbereich hängt nicht nur von der Konstitution, sondern auch von der Aggregation der Cyanine

ab. Er wird besonders auch von der Bildung Hochpolymerer mit langwelliger Absorption beeinflußt; das erwies unter anderem die Erklärbarkeit einer wegen ihrer langwelligen Lage gegenüber der Absorption des Farbstoffs in alkoholischer Lösung als „außergewöhnlich" bezeichneten Sensibilisierung mit der Bildung dieses Hochpolymeren (SCHEIBE, SCHÖNTAG, HENLE und KOPSKE 1939).

Ferner ergab sich durch Übertragung des an sedimentierten Hochpolymeren langwelliger Absorption mit Röntgenuntersuchungen erhobenen Befunds: Die Molekülebenen als I-Aggregate an das Halogensilber adsorbierter Cyanine bilden mit dessen Oberfläche einen Winkel.

Über den Aggregationszustand der Farbmolekeln bei verschiedenen Adsorptionsverhältnissen ergab eine Gegenüberstellung von Adsorptions- und Absorptionsbefunden, wie schon auf S. 528 angedeutet (WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952):

Cyanine, deren Adsorption durch LANGMUIR-Isothermen beschrieben wird, absorbieren beim Sättigungsniveau teils innerhalb der H- und teils innerhalb der I-Bande. Das erweist: Die Farbmolekeln liegen beim Sättigungsniveau, das dem Zustand „orientierter" Adsorption entspricht, nicht als Einzelmolekeln, sondern als entsprechende Hochpolymere vor.

Cyanine, deren Adsorption Diskontinuitäten aufweist, absorbieren im Gebiet oberhalb der „Phasenumwandlung" innerhalb der I-Bande (vgl. Abb. 24). Das bedeutet: Mit dem Einsetzen „kooperativer" Adsorption durch Aufrichten der zuvor vermutlich flach adsorbierten Farbmolekeln treten diese zu dem langwellig absorbierenden Hochpolymeren zusammen.

Mehrschichtig adsorbierte Cyanine absorbieren ebenfalls häufig innerhalb der I-Bande. Auch hier liegen die Molekeln also als langwellig absorbierende Hochpolymere vor.

Gewisse Cyanine absorbieren innerhalb der H- bzw. der I-Bande bereits bei Konzentrationen, die kleiner sind als jene, die zu vollständiger Oberflächenbedeckung ausreicht. Das wird damit gedeutet, daß die Farbmolekeln in einzelnen „Inseln" von der Struktur der Hochpolymeren adsorbiert sind.

Die Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen zeigten ferner (CAROLL und WEST 1951, WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952):

Bei optimaler Sensibilisierung hängt es von der Art des Farbstoffs ab, ob die Absorption des Monomeren oder der Polymeren überwiegt; es ist nicht so, daß in jedem Fall die Absorption der Hochpolymeren im Vordergrund steht.

Über die Bedeutung, die das Vorliegen des Farbstoffs in hochpolymerer Form und die Fähigkeit dieser Form zur Energieleitung für den Mechanismus der Sensibilisierung hat, werde bei dessen Erörterung berichtet.

3. Absorption und Adsorption der Cyanine.

Die Adsorption der Cyanine an das Halogensilber der photographischen Schicht hat auf deren Absorption vor allem zweierlei Wirkung:

1. Sie bewirkt eine Verschiebung der in Lösung beobachtbaren Banden um 200 bis 300 Å nach langen Wellen.

Dieser Effekt ist — wie besonders SHEPPARD (1942) ausführte — eine Folge davon, daß die Farbmolekeln im adsorbierten und im gelösten Zustand verschiedene Nachbarn haben, also eine Folge der geänderten zwischenmolekularen Wechselwirkung. Er ist für das Verständnis des Sensibilisierungsbereichs bedeutsam.

2. Sie begünstigt die Bildung polymerer Formen. Das heißt: Diese Formen und ihre Absorption treten im adsorbierten Zustand vielfach bereits bei kleineren Konzentrationen auf als in Lösung oder werden gar im adsorbierten Zustand beobachtet, wenn sie in Lösung überhaupt nicht beobachtbar sind (SCHEIBE und Mitarbeiter loc. cit., WEST und Mitarbeiter loc. cit.).

Die Bedeutung dieser Erscheinung für die Sensibilisierung wurde bereits im vorausgehenden Abschnitt erörtert, folgt aber auch noch aus den weiteren Ausführungen.

4. Absorption, photographische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leitfähigkeit sensibilisierter Schichten.

a) Der Absorptionsbereich der Sensibilisierungsfarbstoffe im Zustand ihrer Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht deckt sich mit dem Sensibilisierungsbereich.

NATANSON (1937) belegte das, indem er zeigte: Die Maxima der Absorption an transparentes Bromsilber adsorbierter Farbstoffe und die Maxima des Sensibilisierungsbereichs mit den gleichen Farbstoffen behandelter photographischer Emulsionen liegen an der gleichen Stelle des Spektrums.

LEERMAKERS, CARROLL und STAUD (1937 [1]) belegten die Übereinstimmung von Absorption im adsorbierten Zustand und Sensibilisierungsbereich, indem sie erwiesen: Die Reflexionsspektren sensibilisierter Schichten stimmen mit deren Sensibilisierungsspektren nicht nur in der Lage der Extremalwerte überein — wobei einem Maximum der Reflexion ein Minimum der Sensibilisierung entspricht und umgekehrt —, sondern auch in Anfang und Ende.

Es geht ferner die Absorptionsintensität der adsorbierten Farbstoffe deren Sensibilisierungsintensität parallel:

LEERMAKERS (1937) erwies das durch Vergleich von Relativwerten der Absorption und der photographischen Empfindlichkeit. Hierbei ergab sich eine Übereinstimmung beider Größen innerhalb der Fehlergrenzen.

Abb. 26 gibt die Ergebnisse von LEERMAKERS für eine panchromatische Emulsion wieder. Absorption und Empfindlichkeit sind hier auf den jeweils bei $\lambda = 4000$ Å gefundenen Wert bezogen.

Das Zusammenfallen von Absorptions- und Sensibilisierungsbereich sowie die Parallelität von Absorptions- und Sensibilisierungsintensität unterstreichen: Im Sensibilisierungsbereich absorbiert der Farbstoff die wirksame Lichtenergie.

Wie LEERMAKERS (1937) darlegte, erfordert der Befund, daß der Farbstoff die im Sensibilisierungsbereich wirksame Lichtenergie absorbiert, keineswegs ein *vollständiges* Zusammenfallen von Absorptions- und Sensibilisierungsbereich. Es wäre durchaus denkbar, daß der Farbstoff noch in einem Spektralgebiet absorbiert, in dem die photographische Schicht nicht mehr durch diesen sensibilisiert wird, etwa weil die vom Farbstoff im langwelligen Teil seines Absorptionsbereichs aufgenommene Energie zur Auslösung des photographischen Prozesses nicht mehr ausreicht. Um so mehr spricht — den Ausführungen LEERMAKERS folgend — die exakte Übereinstimmung des Farbstoffs innerhalb der photographischen Schicht und seines Sensibilisierungsbereichs dafür, daß in diesem Gebiet der Farbstoff das zu photographischer Wirkung gelangende Licht aufnimmt.

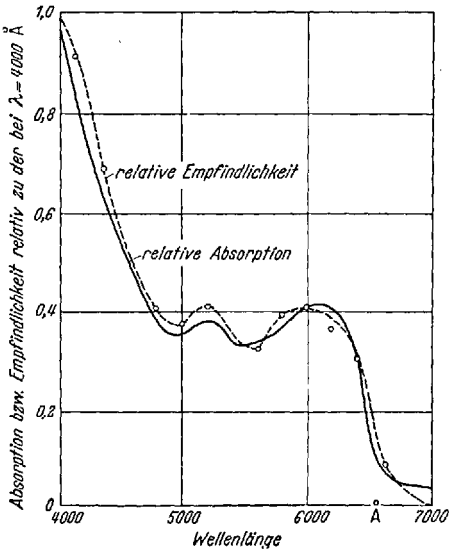


Abb. 26. Absorption und photographische Empfindlichkeit einer panchromatischen Emulsion. Ausgezogen: Absorption; gestrichelt: Empfindlichkeit; beide relativ zu dem jeweiligen Wert bei $\lambda = 4000$ Å. (Nach LEERMAKERS.)

b) Die Befunde über das Verhältnis von Absorptions- und Sensibilisierungsbereich sowie von Absorptions- und Sensibilisierungsintensität fanden eine Ergänzung durch das Studium der lichtelektrischen Leitfähigkeit sensibilisierter Schichten (d. h. der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser Schichten bei Belichtung [F. I. 384]).

WEST und CARROLL (1947 [1]) sowie WEST (1951) prüften die lichtelektrische Leitung sensibilisierter Schichten mit einer Versuchsanordnung, bei der ein Streifen photographischen Films zwischen zwei auf Spannung gebrachte Elektroden montiert, die verhältnismäßig beträchtliche elektrolytische Leitung der Emulsion durch eine Gegenspannung ausbalanciert und das etwaige Auftreten eines zusätzlichen

Stroms bei Belichtung mit Hilfe einer Verstärkeranlage beobachtbar war (vgl. Abb. 27). Hierbei ergab sich:

Sensibilisierte Schichten werden ebenso wie unsensibilisierte Schichten lichtelektrisch leitend, wenn in den Bereich der Absorption von AgBr eingestrahlt wird; sie werden aber zum Unterschied von nicht sensibilisierten Schichten auch lichtelektrisch leitend, wenn in den

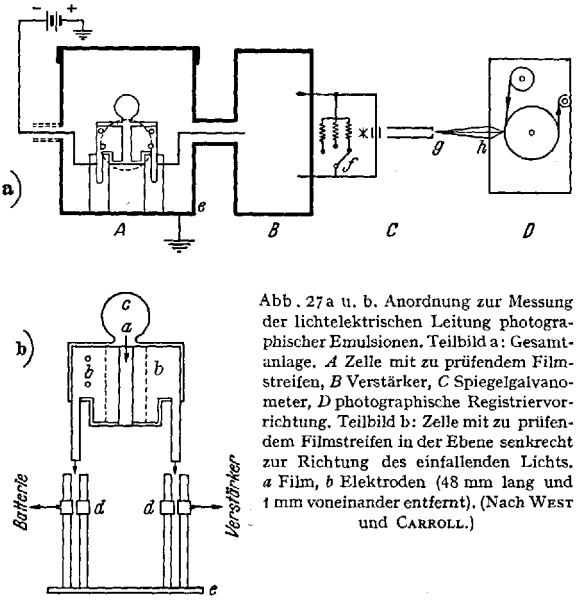


Abb. 27a u. b. Anordnung zur Messung der lichtelektrischen Leitung photographischer Emulsionen. Teilbild a: Gesamtanlage. *A* Zelle mit zu prüfendem Filmstreifen, *B* Verstärker, *C* Spiegelgalvanometer, *D* photographische Registriervorrichtung. Teilbild b: Zelle mit zu prüfendem Filmstreifen in der Ebene senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichts. *a* Film, *b* Elektroden (48 mm lang und 1 mm voneinander entfernt). (Nach WEST und CARROLL.)

Absorptionsbereich des Sensibilisators eingestrahlt wird, und zwar mit einer Stärke des lichtelektrischen Stroms, die der Absorptionsintensität entspricht. (Vgl. hierzu Abb. 28, Kurven I.)

Es stimmen also nicht nur Absorptions- und Sensibilisierungsbereich, sondern auch diese Bereiche und der Bereich durch die Sensibilisierung bewirkter lichtelektrischer Leitung miteinander überein; und es gehen nicht nur Absorptions- und Sensibilisierungsintensität, sondern auch diese Intensitäten und die Stärke des durch den Sensibilisator bedingten lichtelektrischen Stroms einander parallel.

Das Zusammenfallen der genannten Bereiche sowie die Parallelität der genannten Intensitäten unterstreichen nochmals, daß im Sensibilisierungsbereich der Farbstoff die zu photographischer Wirkung gelangende Lichtenergie absorbiert.

c) Darüber, daß die bei sensibilisierten Schichten beobachtete lichtelektrische Leitung eine lichtelektrische Leitung des Bromsilbers und nicht eine solche des Farbstoffs ist — wie die Autoren ausführen —, sei

bei Erörterung der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber die Rede (s. S. 552).

Davon, daß mit desensibilisierenden Farbstoffen behandelte Schichten innerhalb des Absorptionsbereichs dieser Farbstoffe meist keine wesentliche lichtelektrische Leitung aufweisen, werde bei Abhandlung der Desensibilisierung berichtet (s. S. 585).

Über die Beeinflussung der lichtelektrischen Leitung durch Über- und Antisensibilisierung ist gleichfalls später zu berichten (s. S. 571 und S. 577).

D. Die Übertragung der vom Farbstoff absorbierten Lichtenergie auf Bromsilber.

Damit ein Farbstoff als Sensibilisator wirkt, genügt es nicht, daß er an Halogensilber adsorbiert ist und die Energie, die zu photographischer Wirkung gelangen soll, absorbiert; er muß die absorbierte Lichtenergie auch auf Bromsilber, den Ort der Entstehung und Lokalisierung des latenten Bildes, übertragen.

Das latente Bild ist bei sensibilisierten ebenso wie bei unsensibilisierten Emulsionen sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe des Korns lokalisiert. Das folgte aus der Möglichkeit, verschieden tief im Korn gelegene Teile des latenten Bildes voneinander getrennt zu entwickeln (vgl. z. B. BERG, MARRIAGE und STEVENS 1941).

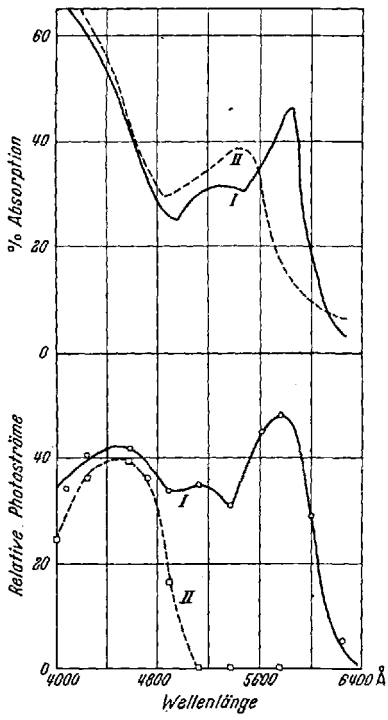


Abb. 28. Absorption und lichtelektrische Leitung einer sensibilisierten Schicht (Kurven *I*) und derselben Schicht mit einem nicht sensibilisierenden statt des sensibilisierenden Farbstoffs (Kurven *II*). (Nach WEST und CARROLL.)

1. Möglichkeiten des Verbleibs der absorbierten Lichtenergie.

Die Übertragung auf Bromsilber ist nur eine Möglichkeit des Verbleibs der vom Farbstoff absorbierten Lichtenergie.

Die vom Farbstoff absorbierte Lichtenergie kann, statt auf Bromsilber überzugehen, auch als Fluorescenzstrahlung wieder abgegeben werden. Eine Fluorescenz der Sensibilisierungsfarbstoffe ist im Fall ihres Vorliegens als Hochpolymere mit langwelliger Absorption bzw. als I-Aggregate nachgewiesen, sowohl in Lösung, wie bereits berichtet wurde (s. S. 541), als auch im Zustand der Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht (WEST und CARROLL 1951).

Die vom Farbstoff absorbierte Lichtenergie kann aber auch in Wärme umgewandelt werden, damit ein häufiges Schicksal absorbierter Lichtenergie teilend (s. S. 568).

2. Wirksamkeit der Energieübertragung.

a) Die Beurteilung der Wirksamkeit der Energieübertragung knüpfte teils daran an, daß diese das Auftreten frei beweglicher Elektronen in Bromsilber zur Folge hat:

Daß die Energieübertragung ein Auftreten freier Elektronen in AgBr zur Folge hat, belegten WEST und CARROLL (1947 [1]) durch den Nachweis, daß die lichtelektrische Leitung sensibilisierter Schichten (s. S. 549) ausbleibt, wenn in der photographischen Emulsion das Bromsilber durch Bleichlorid ers etzt wird:

Bleichlorid ist zum Unterschied von Bromsilber kein lichtelektrischer Leiter. Wenn dann die lichtelektrische Leitung der sensibilisierten Schicht bei Ersetzung des Bromsilbers durch Bleichlorid ausbleibt, so zeigt dies: Der Effekt ist an das Vorhandensein von AgBr gebunden. Es wird also keine lichtelektrische Leitung des adsorbierten Farbstoffs, sondern des Bromsilbers beobachtet. Bei der Deutung der lichtelektrischen Leitung als Elektronenleitung bedeutet das: Als Folge der Energieübertragung treten in Bromsilber frei bewegliche Elektronen auf, wie ausgesagt. (Zur Frage der lichtelektrischen Leitung von Sensibilisierungsfarbstoffen s. S. 559.)

Da die Energieübertragung das Auftreten freier Elektronen im Bromsilber zur Folge hat, wäre — wie WEST und CARROLL ausführten — die Quantenausbeute der Elektronenbildung im Sensibilisierungsbereich ein Maß für den Bruchteil absorbierter Lichtenergie, der auf AgBr übertragen wird. Diese Quantenausbeute ist aber schwer bestimmbar. Daher benutzten die Autoren als Maß für die Größe der Energieübertragung teils die Stärke des lichtelektrischen Stroms, der auf die Bildung der freien Elektronen zurückführbar und mit der früher beschriebenen Anordnung meßbar ist.

Über die Verwendung, welche die Stärke des auf eine Farbstoffabsorption zurückführbaren lichtelektrischen Stroms zur Beurteilung der Energieübertragung gefunden hat, werde bei Abhandlung von Über-, Anti- und Desensibilisierung berichtet.

b) Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Energieübertragung diente aber vor allem die Tatsache, daß die Größe der Energieübertragung den Umfang des latenten und damit auch die Schwärzung des aus diesem entwickelbaren sichtbaren Bildes bestimmt:

In diesem Zusammenhang definierten SPENCE und CARROLL (1948) als Maß für den Erfolg der Energieübertragung die „relative Quanten-

ausbeute der Energieübertragung". Diese wird auch kurz „relative Quantenausbeute" genannt.

Die relative Quantenausbeute ist das Verhältnis der Werte, welche die Quantenausbeute der Bildung von Silber des latenten Bildes bei einer Wellenlänge des Sensibilisierungsbereichs und bei einer Wellenlänge des Absorptionsgebiets von AgBr haben, wenn die photographische Schwärzung für beide Wellenlängen dieselbe ist; dabei wird als Wellenlänge des Sensibilisierungsbereichs zweckmäßig die des Sensibilisierungsmaximums und als solche des Absorptionsgebiets von AgBr etwa die Wellenlänge 4000 Å gewählt. Es ist also

$$\varphi_r = \frac{\varphi_\lambda^{\mathrm{Max}}}{\varphi_{4000}},$$

wenn φ_r die relative Quantenausbeute, $\varphi_\lambda^{\mathrm{Max}}$ die Quantenausbeute der Bildung von Silber des latenten Bildes beim Sensibilisierungsmaximum und φ_{4000} die gleiche Quantenausbeute bei der Wellenlänge 4000 Å bedeuten, gleiche Schwärzung vorausgesetzt.

Die Quantenausbeute der Bildung von Silber des latenten Bildes bei der Wellenlänge λ ist nun:

$$\varphi_\lambda = \frac{\text{Anzahl gebildeter Silberatome}}{\text{Anzahl absorbierter Lichtquanten}}.$$

In diesem Ausdruck kann die Anzahl gebildeter Silberatome der Schwärzung S, die Anzahl absorbierter Lichtquanten der eingestrahlten Lichtintensität E, dem von dieser absorbierten Bruchteil A und der Wellenlänge des Lichts λ proportional gesetzt werden, so daß, wenn K einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet,

$$\varphi_r = \frac{K \cdot S}{E \cdot A \cdot \lambda}$$

ist. Formulierung dieser Größe für die Wellenlänge des Sensibilisierungsmaximums und für die Wellenlänge 4000 Å sowie Verhältnisbildung liefert dann als Ausdruck der relativen Quantenausbeute:

$$\varphi_r = \frac{E_\lambda^{\mathrm{Max}} \cdot A_\lambda^{\mathrm{Max}} \cdot \lambda^{\mathrm{Max}}}{E_{4000} \cdot A_{4000} \cdot 4000}.$$

Der Verwendung der relativen Quantenausbeute als Maß für die Wirksamkeit der Energieübertragung liegt die Annahme zugrunde, daß Störungen der Entstehung des latenten Bildes nach erfolgter Energieübertragung — wie die noch zu besprechende Desensibilisierung — den Sensibilisierungsbereich und das Absorptionsgebiet von Bromsilber in gleicher Weise betreffen; denn die relative Quantenausbeute mißt die Energieübertragung nicht unmittelbar, sondern durch das danach entstandene latente Bild, und beruht auf dem Vergleich in den beiden verschiedenen Spektralgebieten erzeugter latenter Bilder.

Bei großer Wirksamkeit der Energieübertragung nähert sich die relative Quantenausbeute dem Wert 1; bei geringer Wirksamkeit der Energieübertragung geht sie hingegen gegen 0.

c) Durch Bestimmung der relativen Quantenausbeuten fanden SPENCE und CARROLL (1948) sowie WEST und CARROLL (1951):

Bei gewissen Farbstoffen ist die absorbierte Lichtenergie im Sensibilisierungsbereich nicht weniger photographisch wirksam als im Bereich der Eigenempfindlichkeit von AgBr, indem φ_r annähernd 1 ist; bei anderen Farbstoffen wird jedoch die absorbierte Lichtenergie nur wenig photographisch genutzt, indem φ_r Werte hat, die sehr viel kleiner als 1 sind.

Ein Beispiel für das unterschiedliche Verhalten liefert Abb. 39b. Sie vergleicht die relativen Quantenausbeuten zweier Farbstoffe in Abhängigkeit von deren Oberflächenkonzentration bei den beiden Sensibilisierungsmaxima, die jeder einzelne von diesen Farbstoffen hat. Ersichtlich werden bei Farbstoff 1 nur etwa 40%, bei Farbstoff 2 aber etwa 90% der absorbierten Lichtenergie auf Bromsilber übertragen. Des weiteren zeigt sich: Die Energieübertragung ist im Meßbereich von der Oberflächenkonzentration der Farbstoffe praktisch unabhängig.

Die Wirksamkeit der Energieübertragung darf nicht der Wirksamkeit der Sensibilisierung gleichgesetzt werden. Diese hängt außer vom Erfolg der Energieübertragung noch von der Absorptionsstärke des Sensibilisators sowie von dessen mehrfach erwähnter desensibilisierender Wirkung ab. Hierüber wird bei Abhandlung der Desensibilisierung berichtet, unter Bezugnahme auf die hier bereits hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Energieübertragung miteinander verglichenen Farbstoffe (s. S. 581 ff).

Daß die Wirksamkeit der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber unter Umständen durch eine dem Sensibilisator beigegebene zweite Verbindung sehr erhöht — natürlich nicht über $\varphi_r = 1$ —, oder aber sehr vermindert werden kann, werde bei Beschreibung von Über- und Antisensibilisierung auseinandergesetzt.

3. Mechanismus der Energieübertragung.

a) Grundvorstellungen.

α) *Die Energiefrage.*

Der Wellenlänge 4900 Å, die die langwellige Absorptionsgrenze des Bromsilbers und damit auch die langwellige Empfindlichkeitsgrenze jodsilberfreier sensibilisierter Schichten bezeichnet, entspricht eine Energie von 58 kcal/mol, der Wellenlänge 12000 Å, die die bisher erreichte Grenze der Sensibilisierung angibt, eine Energie von 24 kcal/mol[1].

[1] Aus $E = \frac{N_L h c}{\lambda}$ bei Umrechnung auf kcal (N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, h = Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge.

Im Fall extrem langwelliger Sensibilisierung ist also in Gegenwart des Sensibilisators noch Licht photographisch wirksam, das um 34 kcal je mol ärmer ist als jenes Licht, das in Abwesenheit des Farbstoffs eben noch eine Wirkung entfaltet.

Erklärungen des Mechanismus der Sensibilisierung haben daher die Frage mit zu beantworten: Weshalb sind in Gegenwart des Sensibilisators kleinere Lichtquanten in der Lage, Silber des latenten Bildes abzuscheiden, als in Abwesenheit des Farbstoffs?

Da die Silberabscheidung durch das Auftreten frei beweglicher Elektronen in AgBr eingeleitet wird, wie die Untersuchungen über die lichtelektrische Leitung sensibilisierter Schichten zeigten (s. S. 549), so läßt sich die Frage auch formulieren: Weshalb genügen bei Gegenwart des Sensibilisators kleinere Lichtquanten zur Entsendung von Elektronen ins Leitfähigkeitsband von AgBr als bei Abwesenheit des Farbstoffs? Dabei soll zunächst vollkommen offen sein, woher die Leitfähigkeitselektronen stammen, ob vom Bromsilber, vom Farbstoff oder von irgendeiner anderen Verbindung des Systems.

β) Die Fähigkeit der Sensibilisatormolekeln zu mehrfacher Energieübertragung.

EGGERT und Mitarbeiter verglichen die Anzahl Sensibilisatormolekeln, die an der Oberfläche des photographischen Korns sensibilisierter Schichten vorhanden sind, mit der Anzahl Silberatome, die bei unmittelbarer

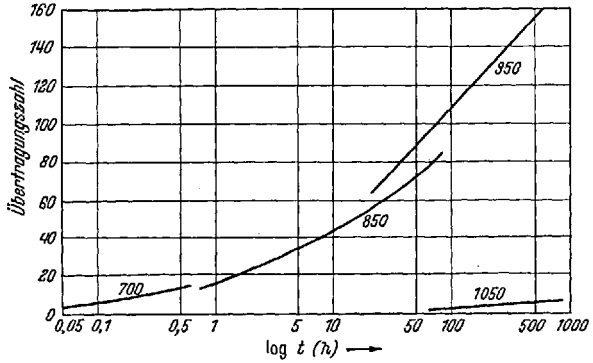


Abb. 29. Übertragungszahlen für verschiedene Ultrarotsensibilisatoren (mit den Sensibilisierungsmaxima 700, 850, 950 bzw. 1050 mμ) in Abhängigkeit vom log der in Stunden gemessenen Belichtungsdauer. (Nach EGGERT, MEIDINGER und ARENS.)

Zersetzung des Halogensilbers der Schichten durch Licht — also bei Belichtung ohne nachfolgende Entwicklung — entstanden. Hierbei ergab sich:

Wenn nur genügend lange belichtet wurde, so überstieg die Anzahl gebildeter Silberatome die Anzahl vorhandener Farbmolekeln um ein Vielfaches.

Nach früheren Untersuchungen, die ergeben hatten, daß eine Erythrosinmolekel die absorbierte Lichtenergie mindestens 20 bis 60mal auf Bromsilber übertragen kann, fanden EGGERT, MEIDINGER und ARENS (1948) bei verschiedenen Ultrarotsensibilisatoren Übertragungszahlen größer als 100. Eine Veranschaulichung dieses Ergebnisses findet sich in Abb. 29.

Damit war eindeutig dargetan: Ein und dieselbe Farbmolekel vermag viele Male Lichtenergie aufzunehmen und auf Bromsilber zu übertragen.

Freilich besteht bei photographischen Aufnahmen keine Notwendigkeit zu mehrfacher Energieübertragung; denn handelsübliche sensibilisierte Schichten enthalten so viel Farbstoff, daß es bei photographischen Expositionen genügt, wenn jede Farbmolekel nur einmal Lichtenergie überträgt (EGGERT und BILTZ 1939).

b) Zeitweilig diskutierte Mechanismen der Energieübertragung.

Chemische Theorien der Sensibilisierung nahmen an:

Die Lichtabsorption führt zu einer Reaktion zwischen Bromsilber und adsorbiertem Farbstoff, bei der das Bromsilber zu metallischem Silber reduziert und der Farbstoff durch gleichzeitige Oxydation zerstört wird. Ein bei dieser Reaktion erzielter Energiegewinn würde verständlich machen, daß bei Gegenwart des Sensibilisators kleinere Lichtquanten zur Entstehung eines latenten Bildes führen als bei dessen Abwesenheit.

Theorien dieser Art sind jedoch mit der Fähigkeit der Farbmolekeln zu mehrfacher Energieübertragung unvereinbar; denn es ist nicht ersichtlich, wie eine Regeneration des in chemischer Reaktion verbrauchten Farbstoffs vor sich gehen sollte, damit dieser wieder erneut zur Lichtabsorption und Energieübertragung verfügbar ist (EGGERT und BILTZ 1939, EGGERT, MEIDINGER und ARENS 1948).

Die Vorstellung einer „Quantensummation" besagte (SCHEIBE 1937):

Die in hochpolymerer Form an der Oberfläche des Halogensilbers adsorbierten Farbmolekeln stellen Riesenmolekeln dar. Diese summieren innerhalb kurzer Zeit auffallende Lichtenergie, indem sie etwa „Doppelquanten" bilden. Die Mehrfachquanten stellen Bromsilber jene Energie zur Verfügung, die von einem einzelnen Lichtquant zwar innerhalb des Bereichs der Eigenabsorption von AgBr, aber nicht mehr im Sensibilisierungsbereich aufgebracht wird.

Die Theorie wurde hinfällig, weil sie unter anderem die Abhängigkeit der photographischen Wirkung des Lichts von dessen Intensität nicht richtig wiedergibt (EGGERT und BILTZ 1939, FRANCK und TELLER 1938).

c) Gegenwärtig erörterte Mechanismen der Energieübertragung.

α) *Energieübertragung durch Elektronen des Farbstoffs.*

Von zwei gegenwärtig praktisch allein diskutierten Betrachtungsweisen der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber besagt die eine:

Das Licht, das der Farbstoff absorbiert, macht in diesem Elektronen frei; diese treten auf Bromsilber über und nehmen hier einen Zustand im Leitfähigkeitsband ein.

1. Betrachten wir die Energieübertragung durch Farbstoffelektronen zunächst vom Standpunkt der Theorie:

Damit Elektronen des Farbstoffs auf Bromsilber übertreten, braucht — wie GURNEY und MOTT (1938) ausführten — der durch Lichtabsorption erreichte Anregungszustand des Farbstoffs nur höher zu liegen als das tiefste Energieniveau im Leitfähigkeitsband von AgBr. Eine solche Lage des angeregten Farbstoffzustands bedingt, daß dessen Grundzustand mehr oder weniger über den Zuständen im Valenzband von Bromsilber liegt; benötigt doch der Sensibilisator entsprechend seiner langwelligen Absorption zur Anregung weniger Energie als Bromsilber zur Entsendung eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband. Die Energiezustände von Farbstoff und Bromsilber lägen demnach zueinander wie in Abb. 30a.

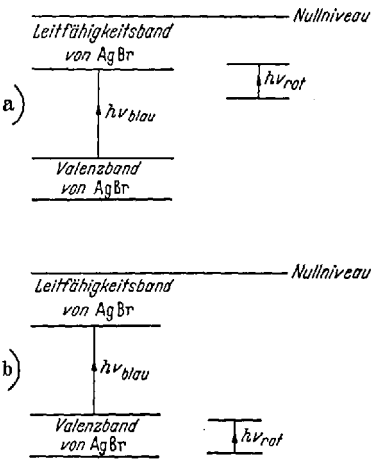


Abb. 30. Zur Lage der Energieniveaus von Sensibilisierungsfarbstoff und Bromsilber relativ zueinander. (Nach MOTT.)

Die Erklärung, weshalb bei der Absorption des Lichts durch den Farbstoff langwellige Lichtquanten zur Entsendung eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband genügen, würde dann darauf beruhen, daß der Grundzustand des Farbstoffs höher liegt als der von Bromsilber.

Wenn aber die Energieübertragung durch Elektronen des Farbstoffs erfolgt, so muß die Farbmolekel, die ein Elektron ins AgBr-Leitfähigkeitsband abgegeben hat, regeneriert werden, d.h. sie muß wiederum ein Elektron zurückerhalten; denn die Fähigkeit der Sensibilisatormolekeln zu mehrfacher Energieübertragung verlangt, daß eine solche Molekel nach Ausführung dieses Vorgangs erneut in der Lage ist, Licht zu absorbieren, dadurch ein Elektron frei zu machen und auf Bromsilber zu übertragen.

MOTT und GURNEY (1940) fanden auch eine Möglichkeit zur Regeneration der ihres Elektrons verlustig gegangenen Farbmolekel:

Dabei knüpften sie daran an, daß Bromsilberkristalle fehlgeordnet sind und Silberionen auf Zwischengitterplätzen sowie Silberionenleerstellen enthalten (s. S. 509). Die Leerstellen sind gegenüber dem idealen Gitter negativ geladen; denn sie entbehren der normalerweise an ihrem Platz vorhandenen positiven Ladung.

Die Rückgewinnung eines Elektrons durch die Farbmolekeln, die ihr Elektron abgegeben haben, mag dann so vor sich gehen: Diese Farbmolekeln, die ja eben wegen des Verlusts ihres Elektrons positiv aufgeladen sind, stoßen Silberionen auf Zwischengitterplätzen als verhältnismäßig leicht bewegliche Träger gleichnamiger Ladung elektrostatisch ab und ziehen dafür Leerstellen als Träger ungleichnamiger Ladung elektrostatisch an. Auf diese Weise entstehen an der Grenzfläche Farbstoff/Bromsilber im AgBr Atomanordnungen, bei denen sich neben einem Bromion eine Silberionenleerstelle befindet.

Das Elektron eines Bromions, das in seiner Nachbarschaft eine Leerstelle hat, ist aber lockerer gebunden und besitzt daher eine höhere potentielle Energie als das Elektron eines Bromions, das allseitig von Silberionen umgeben ist. Daher mögen Elektronen von Bromionen in der Nachbarschaft von Leerstellen auf ihres Elektrons verlustig gegangene Farbmolekeln übertreten. Damit sind diese — wie die Autoren ausführen — erneut in der Lage, Licht zu absorbieren und seine Energie durch Abgabe eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband von Bromsilber auf dieses zu übertragen.

MOTT (1948) erhob jedoch gegen die Vorstellung einer Energieübertragung durch Elektronen des Farbstoffs später folgenden Einwand:

Das tiefste Energieniveau im Leitfähigkeitsband von AgBr ist von der Ionisationsgrenze, bei der das Valenzelektron vollständig vom Bromsilber abgetrennt wird, 3 eV entfernt. Die Energie, die Ultrarotsensibilisatoren aufnehmen, errechnet sich zu weniger als 1 eV. Dann sollte, wenn Elektronen des Farbstoffs auf Bromsilber übertreten, wenn also die Energieniveaus von Farbstoff und Bromsilber zueinander liegen wie in Abb. 30a, die Ionisierungsenergie des Farbstoffs höchstens $3+1=4$ eV betragen; denn sie ist nach dem Energiesatz davon unabhängig, ob das Elektron unmittelbar vom Farbstoff entfernt wird oder ob das Elektron erst in den angeregten Zustand des Farbstoffs gebracht, dann ins Leitfähigkeitsband von AgBr überführt und von hier zur Ionisierungsgrenze gebracht, also vom Bromsilber abgetrennt wird.

Die Ionisierungsenergie von Farbmolekeln der zur Sensibilisierung verwendeten Art beträgt aber, wie MOTT unter Berufung auf COULSON angibt, nicht 4, sondern 7 eV.

Das bedeutet: Die Energieniveaus des Farbstoffs liegen zu denen des Bromsilbers nicht wie in Abb. 30a, sondern etwa wie in Abb. 30b.

Demnach befindet sich der angeregte Zustand des Farbstoffs weit unterhalb des tiefsten Niveaus im Leitfähigkeitsband von AgBr. Damit wird die Chance, daß Elektronen des Farbstoffs in Leitfähigkeitsband von AgBr gelangen, verschwindend klein. MOTT hält deshalb eine Energieübertragung durch Elektronen für unwahrscheinlich.

2. Betrachten wir die Vorstellung einer Energieübertragung durch Farbstoffelektronen noch vom Standpunkt des Experiments:

Experimentelle Untersuchungen machten zum Prüfstein der Art der Energieübertragung, ob Bestrahlung der Sensibilisierungsfarbstoffe mit Licht ihres Absorptionsbereichs in diesen Elektronen frei macht; dabei war die Vorstellung, daß etwa frei gemachte Elektronen im Fall der Adsorption des Farbstoffs an Halogensilber auch auf dieses übergehen.

2,1. WEST und CARROLL (1947) verneinten das Bestehen einer merklichen lichtelektrischen Leitfähigkeit der Sensibilisierungsfarbstoffe innerhalb der photographischen Emulsion aus mehreren Gründen:

Einmal weil die lichtelektrische Leitung sensibilisierter Schichten, die bei Einstrahlung in den Absorptionsbereich des Farbstoffs mit der schon beschriebenen Anordnung (s. S. 549) zu beobachten ist, bei Ersetzen des Bromsilbers in der Emulsion durch Bleichlorid ausbleibt. Dieser Befund wurde, wie bereits berichtet (s. S. 552), damit gedeutet, daß die lichtelektrische Leitung ihren Sitz im Bromsilber und nicht im Farbstoff hat.

Ferner weil eine lichtelektrische Leitung im Absorptionsbereich der Farbstoffe mit der genannten Anordnung nur dann feststellbar war, wenn diese auch wirklich Sensibilisatoren darstellten; und weil eine lichtelektrische Leitung im allgemeinen nicht merklich war, wenn die Farbstoffe nicht sensibilisierten, also in ihrem Absorptionsbereich keine photographische Wirkung des absorbierten Lichts erkennen ließen.

Und schließlich weil der Einbau von Spuren gewisser Fremdsubstanzen in die Schicht des Sensibilisators die lichtelektrische Leitfähigkeit der Emulsion und gleichzeitig auch die photographische Wirkung des absorbierten Lichts um ein Vielfaches erhöhte (Übersensibilisierung) bzw. erniedrigte (Antisensibilisierung). Diese Effekte waren damit erklärbar: Die von Farbstoffpolymeren absorbierte Lichtenergie wird in diesen fortgeleitet und von den eingebauten Fremdsubstanzen in vermehrtem oder vermindertem Maß auf Bromsilber übertragen; hierdurch entsteht in AgBr ein um ein Vielfaches höherer bzw. niedrigerer Betrag an frei beweglichen Elektronen; entsprechend tritt auch eine um ein Vielfaches erhöhte bzw. erniedrigte photographische Wirkung ein. (Näheres s. S. 572 und S. 578). Die Erklärung setzt voraus: Die Elektronen, die zu vermehrter oder verminderter photographischer Wirkung Anlaß geben, entstehen erst im Bromsilber und nicht bereits im Sensibilisierungsfarbstoff.

2,2. Eine lichtelektrische Leitung sensibilisierter Schichten ist indessen nicht ganz ausschließbar:

PUTZEIKO (1951) erhärtete dies durch den Nachweis eines „Kristallphotoeffekts" der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Von einem Kristallphotoeffekt (vgl. BERGMANN 1932 sowie BERGMANN und HÄUSLER 1936) wird gesprochen, wenn intermittierende Belichtung eines zwischen den Platten eines Kondensators befindlichen Kristalls durch eine dieser Platten, die durchsichtig ist, an den Kondensatorplatten eine Wechselspannung erzeugt (vgl. Abb. 31).

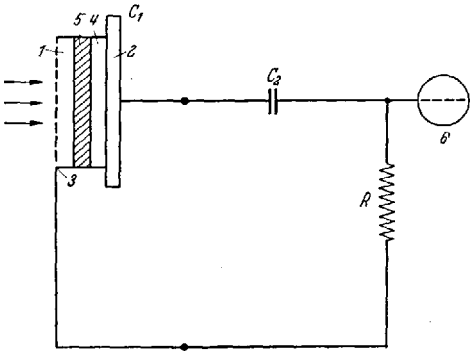


Abb. 31. Anordnung zur Untersuchung des „Kristallphotoeffekts" von Sensibilisierungsfarbstoffen. *1* und *2*: Kondensatorplatten (1 aus einer halbdurchlässigen Metallschicht), *3* und *4*: dünne durchsichtige Isolierzwischenlagen, *5*: zu untersuchender Stoff, *6*: Verstärker. (Nach PUTZEIKO.)

Freilich ist die gegebenenfalls zu beobachtende Wechselspannung so gering, daß sie erst nach Verstärkung meßbar wird. Damit ein Sperrschichtphotoeffekt entfällt, ist das zu untersuchende Objekt von den Kondensatorplatten durch Isolierschichten getrennt.

Die Erklärung des Kristallphotoeffekts nimmt an, daß im Rhythmus der intermittierenden Belichtung in der Prüfsubstanz Elektronen freigesetzt werden, die im gleichen Rhythmus Ladungen auf den Kondensatorplatten influenzieren und so die Wechselspannung erzeugen.

Die Vorstellung, daß der Kristallphotoeffekt auf der Freisetzung von Elektronen durch Licht beruht, erhärtete PUTZEIKO durch die Beobachtung, daß Verbindungen, die eine lichtelektrische Leitung zeigen, diesen Effekt und den Kristallphotoeffekt im gleichen Spektralbereich aufweisen, nämlich im Absorptionsbereich der untersuchten Verbindung.

PUTZEIKO berichtet nun, innerhalb des Absorptionsbereichs einer Anzahl von Sensibilisierungsfarbstoffen einen Kristallphotoeffekt festgestellt zu haben, z.B. bei Pinacyanol, wie Abb. 32 veranschaulicht. Nach der Deutung des Effekts ist dies ein Hinweis auf die Bildung frei beweglicher Elektronen in den Sensibilisierungsfarbstoffen bei der Belichtung.

Nach PUTZEIKO lassen Farbstoffe, bei denen die desensibilisierende Wirkung im Vordergrund steht, keinen Kristallphotoeffekt, also keine Bildung frei beweglicher Elektronen, erkennen.

2,3. NODDACK und Mitarbeiter (NODDACK, ECKERT und MEIER 1952 NODDACK und ECKERT 1953, MEIER 1954) prüften das Vorhandensein

eines äußeren Photoeffekts, eines inneren Photoeffekts, eines Sperrschichtphotoeffekts und eines (elektrochemischen) BECQUEREL-Effekts bei Sensibilisierungsfarbstoffen.

Der äußere Photoeffekt weist gegebenenfalls frei bewegliche Elektronen nach, indem deren Austritt aus der belichteten Oberfläche des Farbstoffs zwischen dieser und einer Auffangelektrode eine Potentialdifferenz erzeugt.

Beim inneren Photoeffekt befindet sich der Farbstoff — ähnlich wie bei den Versuchen von WEST und CARROLL — zwischen zwei Elektroden, an denen eine Spannung liegt (im Versuch bis zu 40000 V/cm); die Belichtung ist senkrecht zur Feldrichtung („Querfeldbeleuchtung"). Die etwaige Bildung frei beweglicher Elektronen folgt hier aus der Leitfähigkeitserhöhung des Systems infolge Beteiligung der Elektronen am Stromtransport.

Beim Sperrschichtphotoeffekt befindet sich der Farbstoff zwischen zwei Metallelektroden und wird durch die eine von diesen, die aus einer lichtdurchlässigen Metallhaut besteht, belichtet; die Belichtung erfolgt also in Richtung des Spannungsfeldes („Längsfeldbelichtung"). Die etwaige Entstehung frei beweglicher Elektronen folgt hier aus dem Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden.

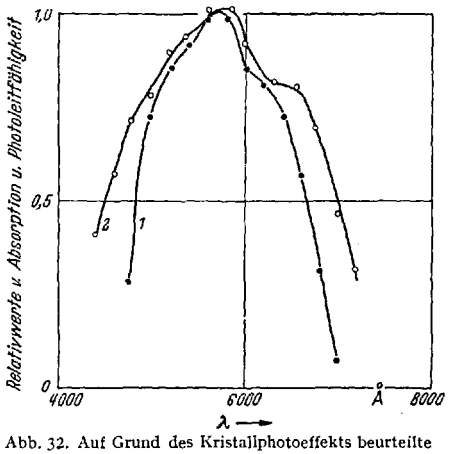


Abb. 32. Auf Grund des Kristallphotoeffekts beurteilte Photoleitfähigkeit (*1*) und Absorption (*2*) von Pinacyanol in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts. (Nach PUTZEIKO.)

Beim BECQUEREL-Effekt mag gegebenenfalls auf eine Bildung frei beweglicher Elektronen geschlossen werden, wenn zwischen zwei in den gleichen Elektrolyten tauchenden Farbstoffelektroden bei Belichtung der einen von diesen eine Potentialdifferenz gemessen wird.

Die Autoren berichten die Beobachtung von innerem Photoeffekt, Sperrschichtphotoeffekt und BECQUEREL-Effekt. Die Quantenausbeuten betrugen beim Nachweis von innerem Photoeffekt und Sperrschichtphotoeffekt $^1/_{1000}$ und weniger. Eine Bildung frei beweglicher Elektronen in den Sensibilisierungsfarbstoffen scheint also auch durch diese Versuche in gewissem Umfang erwiesen.

Für das genauere Verständnis des lichtelektrischen Verhaltens der Sensibilisierungsfarbstoffe ist nach MEIER (1954) bedeutsam, daß ihre elektrische Leitfähigkeit bei geeigneten Versuchsbedingungen während der Belichtung abnimmt, statt größer zu werden. Diese Erscheinung, „negativer innerer lichtelektrischer Effekt" genannt, wurde damit gedeutet, zur Kristalloberfläche gelangte Photoelektronen würden dort adsorbierte Träger positiver Ladung entladen, dadurch die Dunkelleitung und bei genügender Größe auch die Gesamtleitung herabsetzen; bei kleiner Kristalloberfläche — d.h. bei Längsfeldbelichtung — blieb nämlich der Effekt aus. Es wurde nun erörtert, der negative entziehe durch seine Überlagerung über den positiven Effekt diesen unter Umständen der Beobachtung und erkläre damit gewisse Unterschiede in den Ergebnissen der einzelnen Autoren.

Auf Grund ihrer Ergebnisse halten NODDACK und Mitarbeiter für wahrscheinlich, daß auch beim photographischen Prozeß in den Sensibilisierungsfarbstoffen Elektronen frei werden und dann auf Bromsilber übertreten.

2,4. Die Vorstellung, daß Elektronen des Farbstoffs die Lichtenergie auf Bromsilber übertragen, gilt jedoch nicht als zwingend bewiesen. Abgesehen von den bereits berichteten Einwänden, wird mit Bezug auf die Versuche, die eine geringe lichtelektrische Leitung der Sensibilisierungsfarbstoffe dartaten, angeführt: Der geringe Betrag der gemessenen Quantenausbeuten lasse bei der hohen Wirksamkeit der Energieübertragung im photographischen Prozeß die Möglichkeit offen, daß nicht der Elektronenübergang, sondern ein anderer Vorgang, etwa der Übergang der Energie durch Resonanz — wie im folgenden erörtert wird —, für die Übertragung der vom Farbstoff absorbierten Lichtenergie auf Bromsilber maßgeblich ist (vgl. AMSLER 1953).

β) Übertragung der Energie als solche.

Die zweite gegenwärtig diskutierte Betrachtungsweise der Energieübertragung besagt:

Die vom Sensibilisator absorbierte Lichtenergie wird als solche auf Bromsilber übertragen und bewirkt erst hier den Übergang eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband von AgBr.

Diese Art des Energieübergangs ist als Resonanzvorgang auffaßbar, d.h. als Vorgang, der das Vorhandensein von Zuständen annähernd gleicher Höhe der Energie bei Farbstoff und Bromsilber zur Voraussetzung hat (BODENSTEIN 1940, SCHEIBE 1952).

Da die reine Energieübertragung die Farbmolekeln unverändert läßt, kann sie beliebig oft erfolgen, ohne daß es einer Regeneration des Sensibilisators bedarf. Die Angabe eines Mechanismus, der diese bewirkt, entfällt daher.

Im Rahmen der Betrachtungsweise werden mehrere Möglichkeiten erwogen:

1. Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit energetisch begünstigter Zentren. FRANCK und TELLER (1938) diskutierten: Bromionen an der Oberfläche des Halogensilbers bedürfen wegen des teilweisen Fehlens ihrer positiven Nachbarn zur Freisetzung eines Elektrons einer geringeren Energie als im Korninnern gelegene Halogenionen und absorbieren dementsprechend auch langwelliger als diese (vgl. hierzu die Theorie der Rückgewinnung eines Elektrons durch Farbmolekeln, die ihr Elektron an AgBr abgegeben haben [s. S. 558]). Eine Wirksamkeit langwelliger Quanten mag in unsensibilisierten Schichten deshalb nicht beobachtet werden, weil die Bromionen an der Oberfläche nur schwach

absorbieren, d.h. die Lichtenergie in der zur Absorption verfügbaren Zeit nur mit geringer Wahrscheinlichkeit aufnehmen.

Die Wirkung des Sensibilisators mag dann darauf beruhen, daß sein Anregungszustand eine verhältnismäßig lange Lebensdauer hat. Diese befähigt den Farbstoff, die absorbierte Lichtenergie den Bromionen an der Oberfläche länger anzubieten, als dies gewöhnlich der Fall ist. Hiermit wächst die Wahrscheinlichkeit einer Absorption des Lichts durch diese Ionen und damit die Chance, daß die Ionen ein Elektron abgeben.

Eine verhältnismäßig lange Lebensdauer des Farbstoffanregungszustandes galt den Autoren für Farbstoffe nachgewiesen, die im Zustand ihrer Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht fluorescieren, also für Cyanine, die als Hochpolymere mit langwelliger Absorption bzw. als I-Aggregate adsorbiert sind.

MOTT (1948) baute die zuvor entwickelten Vorstellungen aus, indem er an die Befunde von EGGERT und BILTZ anknüpfte, wonach unsensibilisierte Schichten im roten Spektralgebiet zwar praktisch, aber keineswegs vollständig unempfindlich sind, indem sie in diesem Bereich noch eine Empfindlichkeit haben, die 10^{-8} bis 10^{-7} der für blaues Licht beträgt (s. S. 506). Er nahm an, diese Rotempfindlichkeit entspräche entweder der von FRANCK und TELLER angenommenen Absorption von Bromionen an der Oberfläche oder aber der Absorption eines durch Adsorption der Gelatine an Halogensilber gebildeten Komplexes. Beide Annahmen sollten nur irgendwie verständlich machen, daß an der Kornoberfläche, also in sensibilisierten Schichten in unmittelbarer Nachbarschaft des Sensibilisators, Energieniveaus vorhanden sind, die höher liegen als das Valenzband von AgBr und daher den Übergang eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband des Bromsilbers mit geringerem Energieaufwand erlauben.

Von den beiden Möglichkeiten, die MOTT im Anschluß hieran aufzeigte, besagt die eine:

Die energetisch begünstigten Zentren sind an der Oberfläche des Korns in großer Zahl vorhanden. Aber die Zentren absorbieren nur schwach. Das heißt in quantenmechanischer Ausdrucksweise: Die Übergangswahrscheinlichkeit des ins Leitfähigkeitsband zu entsendenden Elektrons bzw. die Oscillatorenstärke der Zentren ist gering.

Die Wirkung des Sensibilisators mag dann darauf beruhen, daß er durch eine verhältnismäßig lange Lebensdauer seines angeregten Zustandes die Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges ins Leitfähigkeitsband erhöht. Die Vorstellungen sind also im Prinzip die gleichen, wie die zuvor erwähnten von FRANCK und TELLER.

Die andere Möglichkeit, die MOTT in diesem Zusammenhang erörterte, nimmt an: Die energetisch begünstigten Zentren sind an der Kornoberfläche nur vereinzelt vorhanden, absorbieren aber normal.

Die Voraussetzungen sind also den vorherigen entgegengesetzt. Über die sich hieraus ergebende Deutungsmöglichkeit werde bei Erörterung einer Wanderung der absorbierten Lichtenergie in den polymer adsorbierten Farbmolekeln berichtet (s. S. 567).

SCHEIBE (1952) sprach von den energetisch begünstigten Stellen an der Bromsilberoberfläche als „aktiven Zentren mit angehobenen Energieniveaus". Wie er ausführt, dürfte die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit in Beziehung stehen zur Bildung eines „Symplexes", d.h. einer Art Molekülverbindung, aus den aktiven Zentren und dem Farbstoff.

Der Symplex mag durch die Überlappung der Elektronenwolken seiner Komponenten eine Energieübertragung durch Resonanz begünstigen.

Der Symplex mag aber auch die Lebensdauer des Farbstoffanregungszustands verlängern und erst hierdurch „einen an sich nicht als Sensibilisator brauchbaren Farbstoff wirksam" machen.

Hierbei bezog sich SCHEIBE auf folgenden Modellversuch: Eine Lösung von Pseudoisocyanin in Alkohol-Äther fluoresciert bei Abkühlung auf die Temperatur flüssiger Luft tiefgelb. Zugabe von größeren Mengen Chinoliniumion läßt die Absorption dieser Lösung unberührt, wandelt aber die Fluorescenz in eine Phosphorescenz um. Das verrät eine Verlängerung der Anregungsdauer des Farbstoffs durch Symplexbildung um mehrere Zehnerpotenzen.

2. Energieübertragung nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Eine andere Möglichkeit des Energieübergangs vom Farbstoff auf Bromsilber, die FRANCK und TELLER (1938) erörterten und WEST und CARROLL (MEES 1954) im einzelnen beschrieben, nimmt auf das FRANCK-CONDON-Prinzip Bezug.

Das FRANCK-CONDON-Prinzip (CONDON 1928, vgl. auch EUCKEN I, 453) besagt:

Der Übergang eines Elektrons in den angeregten Zustand erfolgt sehr viel schneller, als die Atomkerne den hierdurch veränderten Kraftverhältnissen zu folgen vermögen. Infolgedessen ist in dem Augenblick, da die Elektronenanregung bereits vollzogen ist, der Abstand der Atomkerne einer Molekel bzw. eines Kristallgitters noch annähernd der gleiche, den die Kerne im Grundzustand haben. Nun ist aber der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne im angeregten Zustand vielfach größer als im Grundzustand der Elektronenenergie. Daher wird bei der Elektronenanregung durch Lichtabsorption oft ein höherer Schwingungszustand erreicht, als der Fall wäre, wenn die Atomkerne Zeit hätten, sich den veränderten Kraftverhältnissen anzupassen.

Das Verhalten veranschaulicht Abb. 33. In dieser sind zwei Kurven aufgetragen, von denen die untere die Energie des Elektronengrundzustands und die obere die Energie des Elektronenanregungszustands

als Funktion des Abstands der Atomkerne wiedergibt. Dessen Bezeichnung als „Konfigurationskoordinate" deutet an, daß die Energie des Elektrons im Kristallgitter von den Abständen sämtlicher Atome des Kristalls abhängt, in erster Linie allerdings von den Atomabständen in der Nachbarschaft des Elektrons. Wie auseinandergesetzt, ist angenommen, daß die Atomkerne im angeregten Elektronenzustand einen größeren Abstand als im Grundzustand haben. Von einer Einzeichnung der Schwingungsniveaus ist abgesehen worden; deren Höhe mag an der Größe der Elongation aus der Gleichgewichtslage beurteilt werden. Bei der wiedergegebenen Lage der Potentialkurven führt ersichtlich der Übergang eines Elektrons aus dem Grund- in den angeregten Zustand zu einem sehr hohen Niveau der Schwingungsenergie.

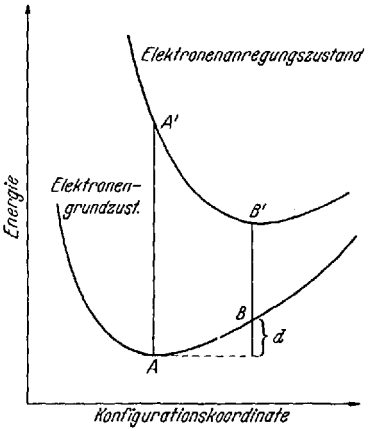


Abb. 33. Zur Erklärung der Energieübertragung vom Sensibilisierungsfarbstoff auf Bromsilber mittels des FRANCK-CONDON-Prinzips. (Nach WEST und CARROLL.)

Mit dem FRANCK-CONDON-Prinzip wird unter anderem der Befund gedeutet, daß gewisse Phosphore langwelliger emittieren, als sie absorbieren. Die Vorstellung ist hier (MOTT 1938, SEITZ 1939):

Nach der Aufnahme des Lichts durch den Kristall unter den zuvor beschriebenen Umständen wird die zuviel gewonnene Schwingungsenergie wieder abgegeben, indem das System — wenn Abb. 33 zugrunde gelegt wird — etwa vom Zustand A' in den Zustand B' übergeht (genau genommen wird nicht der tiefste Schwingungszustand des angeregten Elektronenzustands eingenommen, indem eine gewisse Anregung der Schwingungen erhalten bleibt). Aus dem Zustand B' wird die Elektronenanregungsenergie durch Strahlung abgegeben; dabei wird aus dem gleichen Prinzip wie vorher ein Schwingungsniveau des Elektronengrundzustands erreicht, das höher liegt, als wenn das Elektron vom Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustands in das entsprechende oder ein nahe benachbartes Schwingungsniveau des Elektronengrundzustands überginge. Die Schwingungsenergie, die größer ist, als der Temperatur des Systems entspricht, mag dann abermals abgegeben werden; dabei gelangt das System in die Nähe des Ausgangszustands. Es zeigt sich also, daß die emittierte Lichtenergie langwelliger ist als die absorbierte Lichtenergie, was zu erklären war.

An diese Deutung anknüpfend, argumentiert die Theorie der Energieübertragung von FRANCK und TELLER in ihrer Ausgestaltung durch WEST und CARROLL:

Wenn die Energie von Elektronengrund- und Elektronenanregungszustand als Funktion der Atomabstände in AgBr so verläuft wie in Abb. 33, wenn ferner der Punkt A dem Schwingungszustand im Elektronengrundzustand bei normaler Temperatur entspricht und wenn schließlich der Punkt B' das unterste Energieniveau im Leitfähigkeitsband von AgBr bezeichnet, so ist zum Übergang des Elektrons auf dieses Niveau durch *Lichtabsorption* ein höherer Energiebetrag aufzuwenden, als dem Niveau entspricht; denn dieses kann bei normaler Temperatur durch Lichtabsorption nur aus einem unteren Schwingungszustand A erreicht werden. Bei höherer Temperatur, d.h. bei Anregung der Schwingungen in einem Maß, daß deren Energie dem Punkt B entspricht, wäre B' auch mit geringerem Aufwand an Lichtenergie erreichbar, nämlich mit einer solchen, die — abgesehen von der um d höheren Lage des Niveaus der Ausgangsschwingung — um die Differenz der Niveaus A' und B' kleiner wäre. Tatsächlich ist aber die Temperatur zu niedrig, als daß dieser Schwingungszustand erreicht wäre. Daher bleibt zur Erreichung von B' nur der Umweg über A'.

Nun besagt aber die Aussage, daß sich das System bei normaler Temperatur im Schwingungszustand A befindet, nur, daß dieser Zustand und die ihm benachbarten Zustände die größte Wahrscheinlichkeit haben, realisiert zu werden; denn nach den Gesetzen der statistischen Mechanik haben in einem abgeschlossenen System bei gegebener Temperatur alle überhaupt möglichen Zustände eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Verwirklichung, wenn diese Wahrscheinlichkeit auch für Zustände höherer Energie sehr gering sein mag. In endlichen Zeitabschnitten wird also auch einmal der Zustand B in einer AgBr-Molekel verwirklicht. Die Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber ist daher nach FRANCK und TELLER damit erklärbar, daß der Farbstoff die Lichtenergie aufbewahrt, bis jener Schwingungszustand erreicht ist, in dem das Bromsilber mit geringerem Aufwand an *Licht*energie ein Elektron ins Leitfähigkeitsband entsenden kann.

WEST und CARROLL berechneten das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, eine AgBr-Molekel im Zustand B und im Zustand A zu beobachten, unter der Annahme, daß die Energie in B 4 kcal/mol größer als in A ist. Für das Verhältnis ergab sich bei Zimmertemperatur ein Wert von etwa $^1/_{1000}$.

Wenn $N_i = A\, e^{-\frac{\varepsilon_i N_L}{RT}}$ die BOLTZMANNsche Verteilungsfunktion darstellt (N_i = Anzahl der Molekeln mit der Energie ε_i, A = Konstante, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur), gilt nämlich $\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{4000}{2 \cdot 300}}$.

Der Wert $^1/_{1000}$ bedeutet: Bei einem Energieunterschied von 4 kcal/mol — wie er hier nur versuchshalber angenommen wird — ist der Zustand B innerhalb etwa 1000 Schwingungen einmal verwirklicht. Bei Zugrundelegen dieses Werts wäre der Zustand noch innerhalb der mittleren Lebensdauer des Anregungszustands fluorescierender Farbstoffe realisiert; denn diese Dauer ist mit 10^{-8} bis

10^{-9} sec über 1000mal größer als die etwa 10^{-13} sec währende Periode einer Gitterschwingung.

Die Anwesenheit des Farbstoffs soll also bewirken, was sonst durch Temperaturerhöhung erreichbar wäre, nämlich die Aufnahme der Lichtenergie von einem höheren Schwingungszustand. Hierbei wird jene Energie eingespart, die beim *optischen* Übergang von einem niedrigeren Schwingungszustand zusätzlich aufgewandt werden muß, um ein Elektron ins Leitfähigkeitsband zu überführen.

FRANCK und TELLER stützten ihre Vorstellung unter anderem damit, daß die Erzeugung eines latenten Bildes durch *Wärme* nur einer Energie von 15 kcal/mol bedarf, während die *optische* Erzeugung des latenten Bildes in unsensibilisierten Schichten mindestens 58 kcal/mol erfordert, wie erwähnt. Hier mag der Übergang von A nach B' nicht auf dem Umweg über A', sondern unmittelbar über B erfolgen.

Die Energie 15 kcal/mol entspricht einer Wellenlänge von 19000 Å. Bis dahin könnte nach den Autoren die Grenze der Sensibilisierung durch weitere Fortschritte der Technik dieses Vorgangs ausgedehnt werden, wenn die vorstehenden Überlegungen richtig sind.

3. Energieübertragung unter Energiewanderung. FRANCK und TELLER (1938) erwähnten auch die Möglichkeit einer Übertragung der absorbierten Lichtenergie infolge ihrer vorherigen Wanderung im Sensibilisator durch Exciton-Leitung.

Exciton-Leitung oder Energieleitung durch Excitonen heißt eine Art der Wanderung absorbierter Lichtenergie in Festkörpern. Die Vorstellungen über diese Energieleitung gehen auf quantenmechanische Überlegungen von FRENKEL (1931 und 1936) und PEIERLS (1932) zurück und wurden insbesondere von SEITZ (1952 und 1954) weiterentwickelt. Aus ihnen folgt:

Das Energiebandmodell in seiner gebräuchlichen Form (s. S. 508) vermag bei Festkörpern die Wanderung absorbierter Lichtenergie durch Elektronen zu beschreiben. Bei dieser Energiewanderung gehen Valenzelektronen mit Hilfe der absorbierten Lichtenergie aus dem Valenzband unter Überbrückung einer „verbotenen Zone" in das Leitfähigkeitsband über, bewegen sich mit der aufgenommenen Lichtenergie fort und geben diese dort wieder ab, wo die Elektronen eingefangen und gegebenenfalls in photochemischer Reaktion verbraucht werden. Der Energietransport erfolgt hier durch Elektronen als Energieträger. Das bekannteste Beispiel eines Festkörpers, innerhalb dessen eine solche Energiewanderung erfolgt, ist AgBr (s. aber unten).

Die absorbierte Lichtenergie kann sich aber außer durch Elektronen durch Excitonen fortbewegen. Diese Energiewanderung ist mit keinem Elektronentransport verknüpft. Das setzt Anregungszustände des Valenzelektrons voraus, in denen dieses zwar angeregt, aber nicht zur

Fortbewegung fähig ist. Diese Zustände liegen in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband. Sie heißen Exciton-Niveaus. „Exciton" heißt die Korpuskel, die der Energie entspricht, die für den Übergang des Valenzelektrons aus dem Grundzustand in den untersten dieser nichtleitenden Anregungszustände erforderlich ist. Entsprechend spricht man, wenn sich das Exciton in höheren der zuvor definierten Energieniveaus befindet, von angeregten Excitonen (s. Abb. 34 und vgl. damit Abb. 5).

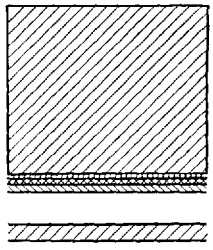


Abb. 34. Energiediagramm bei isolierenden Festkörpern nach SEITZ. Charakteristisch ist: Die Exciton-Niveaus konvergieren gegen das Leitfähigkeitsband, wie die Energieniveaus des Wasserstoffatoms gegen die Ionisationsgrenze konvergieren. Das ist darin begründet, daß die Verbindung aus Elektron und positivem Loch, der die Exciton-Niveaus zukommen, und die Verbindung aus Elektron und Proton, der die Wasserstoff-Energieniveaus zukommen, elektrostatisch sehr ähnlich sind.

Eine Wanderung absorbierter Lichtenergie durch Excitonen ist nach den bestehenden Vorstellungen dadurch möglich, daß ein einheitlicher Kristall ein System identischer „Zellen" mit gleicher Höhe der Energieniveaus darstellt. In einem solchen System mag die von einer Zelle aufgenommene Lichtenergie auf die benachbarten Zellen durch Resonanz übertragen werden.

Ob es indessen tatsächlich zu einer solchen Energiewanderung im Kristall kommt, hängt davon ab, ob die Zellen des Systems schwach oder stark miteinander gekoppelt sind; denn neben der Übertragung der Energie auf benachbarte Molekeln ist auch ein Übergang der Energie in Gitterschwingungen möglich, da Elektronenanregung und Gitterschwingungen sich im thermischen Gleichgewicht befinden.

Ist die Kopplung der Zellen schwach, d.h. erfordert der Übergang der Elektronenanregungsenergie von einer Molekel zur Nachbarmolekel Zeiten, die wesentlich länger als die Periode einer Gitterschwingung, also länger als 10^{-13} bis 10^{-14} sec sind, so wird die Energie des Excitons in Gitterschwingungen umgewandelt. Ist hingegen die Kopplung der Zellen stark, d.h. erfordert der Übergang der Elektronenanregungsenergie von einer Molekel zur Nachbarmolekel Zeiten, die kleiner sind als die Dauer einer Gitterschwingungsperiode, so mag die Energie übertragen werden, bevor ihre Umwandlung in Gitterschwingungsenergie möglich ist. Es erfolgt die Energiewanderung durch Excitonen.

Das Bestehen einer Energieleitung in den SCHEIBEschen Polymeren langwelliger Absorption bzw. in den I-Aggregaten folgte aus den Befunden über die Löschung der Fluorescenz dieser Aggregate sowohl in Lösung (s. S. 542) als auch im adsorbierten Zustand (s. S. 551).

Aus der geringen Halbwertsbreite der Absorptionsbande der I-Aggregate folgerten FRANCK und TELLER, daß diese Exciton-Leiter sind.

Eine Exciton-Leitung absorbierter Lichtenergie wurde auch anderweitig erörtert: Etwa beim Chlorophyll des Chloroplasten (FÖRSTER 1946 und 1948), bei den Alkalihalogeniden (APKER und TAFT 1952) sowie schließlich auch beim Bromsilber selbst (SEITZ 1951).

Wie FRANCK und TELLER (1938) darlegten, bedingt die Exciton-Leitung als I-Aggregate adsorbierter Cyanine, daß die absorbierte Lichtenergie längs der Oberfläche des Korns zu wandern vermag und während dieser Wanderung jederzeit verfügbar ist, um an geeigneter Stelle vom Bromsilber übernommen und zur Freisetzung eines Elektrons benutzt zu werden.

Eine Exciton-Leitung absorbierter Lichtenergie in den adsorbierten Farbstoffaggregaten nahm auch MOTT (1948) bei jener Theorie der Energieübertragung an, die davon ausgeht, daß die aktiven Zentren mit angehobenen Energieniveaus nur vereinzelt vorkommen, aber normal absorbieren (s. S. 563). Die Vorstellung hierbei ist:

Die absorbierte Lichtenergie wandert innerhalb der Farbstoffpolymerisate, bis sie eines jener vereinzelten Zentren findet, die die Freisetzung eines Elektrons mit geringerem Energieaufwand erlauben. Bei einer mittleren Lebensdauer fluorescierender Zustände von etwa 10^{-8} sec und bei der Übertragung der Lichtenergie von einer Farbmolekel zur benachbarten in einer Zeit, die kürzer als die Periode einer Gitterschwingung ist, also in etwa 10^{-14} sec, mag die Lichtenergie über $10^{-8}/10^{-14} = 10^{6}$ Farbmolekeln wandern, bevor sie wieder abgestrahlt wird. Wenn dann die Konzentration jener vereinzelten Zentren an der Oberfläche etwa 10^{-6} bis 10^{-7} ist, so würde diese Wanderung erklären, daß die Rotempfindlichkeit photographischer Schichten durch die Sensibilisierung auf das 10^{-6}- bis 10^{7}fache gesteigert wird.

Die Wanderung der absorbierten Lichtenergie innerhalb der Farbmolekelaggregate ist außer durch die Löschbarkeit der Fluorescenz durch die Erscheinung der Über- und der Antisensibilisierung belegt, wie noch beschrieben wird (s. S. 571 uud 577).

Für die Beurteilung der Rolle, welche die Energiewanderung bei der Sensibilisierung spielt, ist wichtig, daß die Cyanine an das Halogensilber der photographischen Schicht auch als Monomere oder Niedrigpolymere adsorbiert sein, also in einem Zustand vorliegen können, bei dem keine oder nur eine sehr beschränkte Energieleitung möglich ist, und daß sie dennoch manchmal sehr wirksame Sensibilisatoren zu sein vermögen.

Hieraus folgt: Wenngleich eine Wanderung der absorbierten Lichtenergie in polymer adsorbierten Farbstoffen und eine Beteiligung dieses Vorgangs am Zustandekommen der Sensibilisierung nachgewiesen ist,

so vermag eine Energiewanderung doch die Sensibilisierung keineswegs in allen Fällen zu erklären (WEST und CARROLL 1951).

4. Ergänzende Bemerkungen. Da die Theorien einer Übertragung der Energie als solcher von der Existenz langlebiger angeregter Zustände des Sensibilisators ausgehen, ist der Nachweis solcher Zustände wichtig.

SCHEIBE (1952) vermutete die Existenz metastabiler, d.h. langlebiger Anregungszustände bei den Sensibilisierungsfarbstoffen unter anderem aus dem Vorhandensein solcher Zustände bei dem reversibel polymerisierendem Farbstoff Acridinorange. Bei Lösungen dieser Verbindung hatte ZANKER (1952) langlebige Anregungszustände des Farbstoffs in Absorption und in Emission, d.h. durch eine Phosphorescenz nach vorausgegangener kräftiger Anregung, nachgewiesen, und zwar sowohl für die Monomeren als auch für Polymere des Farbstoffs; letzteres könnte insofern bedeutsam sein, als alle Zustandsformen wirksam zu sensibilisieren vermögen.

Der phosphoreszierende Zustand von Farbmolekeln ist nach LEWIS und KASHA (1944) häufig ein Triplettzustand; d.h. die Farbmolekeln enthalten ein Elektronenpaar mit parallelem Spin. Der Grundzustand ist aber in der Regel ein Singulettzustand; d.h. die Farbmolekeln enthalten das Elektronenpaar mit antiparallelem Spin. Die lange Lebensdauer von Triplettzuständen beruht darauf, daß optische Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenem Spin nach dem Satz von der Erhaltung des Spins bzw. der Erhaltung der Multiplizität von Spektraltermen verboten bzw. nur mit zeitlicher Verzögerung möglich sind.

Eine Übertragung der Energie als solche statt durch Farbstoffelektronen steht auch bei der EDERschen Reaktion zur Erörterung. Diese besteht in der photochemischen Reduktion von Merkuri- zu Merkurochlorid durch Ammoniumoxalat und wird sensibilisiert durch Erythrosin sowie viele ebene Cyanine, allerdings fast nur durch solche mit kurzer Kette (KORNFELD 1951).

Untersuchungen über die Beeinflussung der Absorption von Sensibilisierungsfarbstoffen durch Gelatine und Gelatinederivate führten gar dazu, eine Energieleitungseinheit aus Farbstoff und Gelatine zu diskutieren (DICKINSON 1951, WOOD 1951).

E. Verwendung der übertragenen Lichtenergie zur Erzeugung eines latenten Bildes.

Welches auch immer der Mechanismus der Energieübertragung sein mag, die berichteten Untersuchungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit sensibilisierter Schichten erwiesen: Beim sensibilisierten Prozeß treten als Folge der Energieübertragung im Bromsilber frei bewegliche Elektronen auf, ebenso wie beim nicht sensibilisierten Prozeß als Folge der Lichtabsorption durch Bromsilber in diesem frei bewegliche Elektronen auftreten.

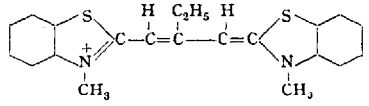
Es liegt nahe zu folgern, daß die vom Licht freigemachten Elektronen im Bromsilber bei sensibilisierten Schichten auf die gleiche Weise zur Erzeugung eines latenten Bildes benutzt werden wie in nicht sensibilisierten Schichten, daß also die gleichen Vorgänge zu lokalisierten Silberabscheidungen im photographischen Korn führen, wie sie in den einleitenden Ausführungen beschrieben wurden (GURNEY und MOTT 1938, WEST und CARROLL 1947).

Unterschiede im weiteren Verlauf von sensibilisiertem und nicht sensibilisiertem Prozeß bestehen nur insofern, als die freigemachten Elektronen der Verwendung zur Erzeugung eines latenten Bildes im Fall der Sensibilisierung durch den Farbstoff in gewissem Umfang entzogen werden können. Hierüber wird bei Besprechung der desensibilisierenden Wirkung der Sensibilisatoren berichtet (s. S. 579ff.).

F. Übersensibilisierung (Supersensibilisierung).

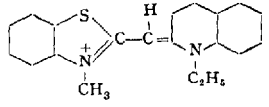
Übersensibilisierung heißt die Erscheinung, daß die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffs durch eine zweite Verbindung, die selbst praktisch wirkungslos ist, ganz wesentlich gesteigert wird; diese, der „Übersensibilisator", braucht nicht immer ein Farbstoff zu sein und ist gewöhnlich in so kleiner Konzentration vorhanden, daß ihre etwaige Absorption nicht ins Gewicht fällt und der Sensibilisierungsbereich lediglich durch die Absorption des Grundsensibilisators — im folgenden kurz Sensibilisator genannt — bestimmt wird.

Das Beispiel eines Verbindungspaars, bei dem eine Übersensibilisierung stattfindet, liefern die Verbindung 3,3'-Dimethyl-9-aethylthiacarbocyanin



als Sensibilisator

und die Verbindung 1'-Aethyl-3-methylthia-2'-cyanin



als Übersensibilisator (WEST und CARROLL 1951)[1].

1. Eine eingehende Untersuchung der Übersensibilisierung erfolgte durch WEST und CARROLL (WEST und CARROLL 1947 [2], WEST 1951, CARROLL und WEST 1951, WEST und CARROLL 1951, WEST, CARROLL und WHITCOMB 1952). Hierbei ergab sich:

[1] Die als Übersensibilisatoren verwendbaren Verbindungen stellte MUDROWCIC (1953) zusammen.

Die Übersensibilisierung hängt in charakteristischer Weise vom Aggregationszustand des Sensibilisators ab.

Die Erscheinung ist nicht feststellbar, wenn der Sensibilisator, auf Grund seines Absorptions- bzw. Reflexionsspektrums beurteilt, an der Halogensilberoberfläche in Form von Einzelmolekeln vorliegt; sie pflegt hingegen sehr merklich zu sein, wenn der Farbstoff, nach seinem Spektrum zu urteilen, in Form von I-Aggregaten adsorbiert ist; bei Schichten, die den Farbstoff als H-Aggregat aufweisen, liegt die Stärke des Effekts zwischen der Intensität, die in den angegebenen Grenzfällen beobachtet wird.

Mit dieser Art der Kopplung von Übersensibilisierung und Aggregationsform stimmt überein:

Die betrachtete Erscheinung tritt bereits im Bereich niedriger Sensibilisatorkonzentrationen auf, wenn auch der adsorbierte Farbstoff bei diesen Konzentrationen innerhalb der I-Bande absorbiert, also die Farbmolekeln zu I-Aggregaten zusammengetreten sind; und die Erscheinung wird selbst im Bereich hoher Sensibilisatorkonzentrationen nur in geringem Maß bemerkt, wenn auch der Farbstoff in diesem Konzentrationsbereich nicht oder nur schwach innerhalb der Banden der hochpolymeren Formen absorbiert, also die Tendenz des Farbstoffs zur Bildung dieser Formen gering ist.

2. Die Untersuchung der Übersensibilisierung ergab ferner:

Die lichtelektrische Leitfähigkeit übersensibilisierter Schichten, gemessen mit der bereits beschriebenen Anordnung, beträgt nicht selten das Mehrfache des Werts, der beobachtet wird, wenn der Übersensibilisator fehlt und lediglich der Sensibilisator vorhanden ist. Das erweist eine vermehrte Freisetzung von Elektronen und damit auch eine vermehrte Energieübertragung durch die Übersensibilisierung.

Dementsprechend ist auch die relative Quantenausbeute der Energieübertragung bei übersensibilisierten Schichten erheblich höher als bei Schichten, die nur den Sensibilisator enthalten und des Übersensibilisators entbehren; denn dem verstärkten Ablauf der ersten Phase der Entstehung des latenten Bildes, der sich in der Erhöhung der lichtelektrischen Leitung anzeigt, folgt auch eine Intensivierung der späteren Phasen der Entstehung des latenten Bildes und damit insgesamt eine Steigerung der photographischen Empfindlichkeit.

Daß die Erhöhung der lichtelektrischen Leitung und der photographischen Empfindlichkeit keineswegs auf eine Vermehrung der Absorption der photographischen Schicht durch den Übersensibilisator zurückzuführen ist, erwies der Vergleich zweier Schichten, von denen die eine lediglich sensibilisiert, die andere aber auch noch übersensibilisiert war. Wie Abb. 35 zeigt, waren in diesem Vergleich bei der übersensibilisierten gegenüber der nur einfach sensibilisierten Schicht im

Sensibilisierungsbereich Erhöhungen von lichtelektrischer Leitfähigkeit (Teilbild b) und photographischer Empfindlichkeit (Teilbild c) zu beobachten, die kein Gegenstück bei der Absorption (Teilbild a) haben, also aus dieser nicht erklärbar sind.

3. Die Beobachtung der Übersensibilisierung bei vornehmlich in hochpolymeren Formen adsorbierten Farbstoffen deutete an, daß die Erscheinung aus den besonderen Eigenschaften dieser Formen zu erklären ist.

Die charakteristische Eigenschaft der hochpolymeren Form mit langwelliger Absorption ist ihre Fähigkeit, absorbierte Lichtenergie auszubreiten. Wie FRANCK und TELLER (1938) ausführten (s. S. 569), erfolgt diese Ausbreitung durch Excitonen und wird durch gitterfremde Verbindungen gestört. Hieran anknüpfend erklärten WEST und CARROLL die Übersensibilisierung damit: Der Übersensibilisator bildet innerhalb der Farbstoff-Aggregate eine Singularität, die den Fluß der Energie unterbricht und hierdurch deren vermehrten Übergang auf Bromsilber bewirkt.

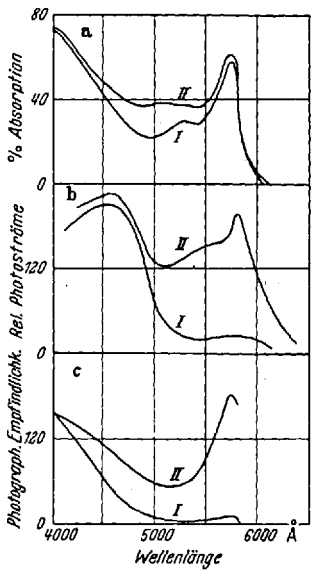


Abb. 35. Absorption, lichtelektrische Leitfähigkeit und photographische Empfindlichkeit einer Bromsilberemulsion. I Bei Sensibilisierung mit Pseudoisocyaninjodid, II bei Sensibilisierung mit Pseudoisocyaninjodid und gleichzeitiger Übersensibilisierung. (Nach WEST und CARROLL.)

4. In Verbindung mit dieser Erklärung schienen mehrere Beobachtungen bemerkenswert:

a) Der Übersensibilisator ist häufig ein Farbstoff wie der Sensibilisator oder enthält, wenn das nicht zutrifft, einen Ring, der auch in jenem vorkommt, wie z. B. bei dem zu Beginn dieses Abschnitts erwähnten Verbindungspaar.

Die Verwandtschaft der Strukturen bei ihrer gleichzeitigen Verschiedenheit war mit der Funktion des Übersensibilisators als Singularität begründbar. Diese Funktion erfordert nämlich einerseits, daß der Übersensibilisator innerhalb der energieleitenden Schicht ein Fremdkörper ist; denn er soll den Energiefluß unterbrechen. Und sie erfordert andererseits, daß der Übersensibilisator aus der energieleitenden Schicht nicht ganz herausgelöst ist; denn die Hemmung des Energieflusses verlangt auch einen gewissen Zusammenhang mit dem Sensibilisator.

Übersensibilisator und Sensibilisator mögen bei der Verwandtschaft der Strukturen eine „Art fester Lösung" eingehen. Das belegte der Befund, daß die Absorption des Übersensibilisators bei dessen Einbau in die Schicht des Sensibilisators unter Umständen verlorenging.

Diesen Sachverhalt veranschaulicht Abb. 36. In dieser sind wiedergegeben die Reflexionsspektren einer photographischen Schicht:

1. Ohne Sensibilisator und Übersensibilisator,
2. mit nur dem Sensibilisator,
3. mit nur dem Übersensibilisator und
4. mit sowohl dem Sensibilisator als auch dem Übersensibilisator.

Ersichtlich wird im Spektrum der Emulsion, die mit der Kombination von Sensibilisator und Übersensibilisator behandelt wurde (4.), eine einheitliche Absorptionsbande (bzw. Reflexionsbande) wahrgenommen und die Absorptionsbande des Übersensibilisators (3.) vermißt.

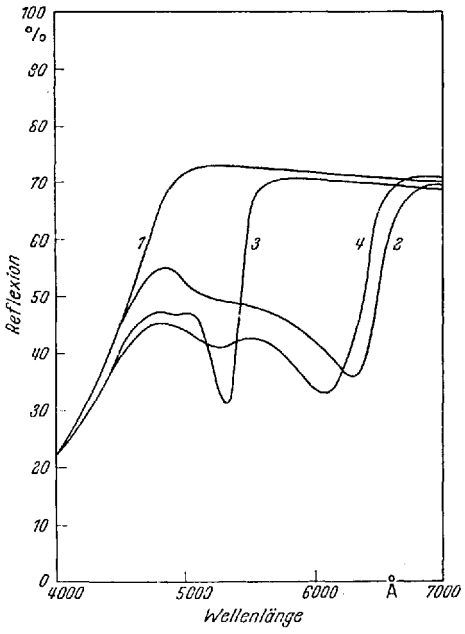


Abb. 36. Reflexionsspektren einer photographischen Emulsion. *1* Ohne Sensibilisator und Übersensibilisator, *2* mit dem Sensibilisator 3,3'-Dimethyl-9-äthylthiacarbocyanin (20 mg im Liter), *3* mit dem Übersensibilisator 1'-Äthyl-3-methylthia-2'-cyanin (20 mg im Liter), *4* mit dem genannten Sensibilisator (20 mg im Liter) und dem genannten Übersensibilisator (20 mg im Liter). (Nach WEST und CARROLL).

Dieses Verhalten wurde in Analogie gesetzt zu einer Beobachtung von SCHEIBE, MAREIS und ECKER (1937) bei Lösungen eines Gemischs zweier Cyanine, von denen jedes innerhalb der Bande der Hochpolymeren langwelliger Absorption absorbiert. Die Beobachtung war: Derartige Lösungen zeigen nicht zwei getrennte I-Banden, von denen jede einem der beiden Farbstoffe entspricht, sondern nur eine einzige I-Bande, deren Wellenlänge zwischen denen der Einzelbanden liegt. Auch dieses Verhalten war mit der Bildung einer gemeinsamen „Absorptionseinheit" aus beiden Molekelarten erklärt worden.

b) Die Fluorescenz, die die Hochpolymeren mit langwelliger Absorption nicht nur in Lösung (s. S. 541), sondern auch im Zustand ihrer Adsorption an das Halogensilber der photographischen Schicht zeigen, wird durch Übersensibilisatoren gelöscht. Es erwies sich: Löschwirkung und Übersensibilisierung gehen in ihrer Stärke einander parallel, indem wirksame Übersensibilisatoren auch die Fluorescenz sehr wirksam löschen und wenig wirksame Übersensibilisatoren auch die Fluorescenz nur mäßig löschen.

Die Parallelität von Übersensibilisierung und Löschwirkung war damit begründbar, daß beide Erscheinungen das Vorhandensein einer Singularität zur Voraussetzung haben. Übersensibilisator und Verbindung mit Löschwirkung mögen dann gegebenenfalls miteinander identisch sein. Jedoch ist nicht jede Verbindung mit Löschwirkung auch ein Übersensibilisator, da die Unterbrechung des Flusses der Energie nicht unbedingt deren Übertragung auf Bromsilber zur Folge haben muß. Hierfür spricht schon, daß gewisse Verbindungen mit fluorescenzlöschender Wirkung die Energieübertragung herabsetzen, statt diese zu erhöhen, wie im einzelnen bei Abhandlung der Antisensibilisierung berichtet werde.

So waren also die Feststellung, daß Übersensibilisator und Sensibilisator gewöhnlich miteinander verwandt sind und eine Art fester Lösung bzw. eine Absorptionseinheit bilden, sowie die Feststellung, daß Übersensibilisierung und Fluorescenzlöschung einander parallel gehen, Argumente für die Vorstellung, nach der der Übersensibilisator eine Singularität ist, die die Fortleitung der absorbierten Lichtenergie unterbricht.

5. Wie die Unterbrechung des Energieflusses durch Übersensibilisatoren zu einer *Erhöhung* der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber führt, wurde bisher noch nicht vollständig geklärt.

Carroll und West (1951) führten aus: Da die Übersensibilisatoren nicht eben gebaut wären, die Energieübertragung durch eine Farbmolekel aber an deren ebenen Bau gebunden wäre, sei zu bezweifeln, daß die Lichtenergie vom Übersensibilisator mit größerem Erfolg auf Bromsilber übertragen wird als durch den Sensibilisator; vielmehr sei anzunehmen, daß die Energie vom Übersensibilisator überhaupt nicht aufgenommen wird und die Störung des Energieflusses als solche den vermehrten Energieübergang bewirkt.

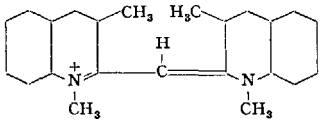
Mott (1948) diskutierte: Die Vermehrung der Energieübertragung beruhe auf deren Begünstigung durch ein längeres Verweilen der Lichtenergie am Ort des Übersensibilisators.

Der gleiche Autor erörterte auch: Ein engerer Kontakt zwischen Übersensibilisator und Bromsilber als zwischen diesem und dem Sensibilisator erleichtere den Energieübergang.

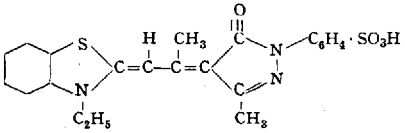
Scheibe (1952) erwog: Der Übersensibilisator erhöhe die Übergangswahrscheinlichkeit des Vorgangs, der sich an der Oberfläche des Halogensilbers abspielt und zur Entsendung von Elektronen ins AgBr-Leitfähigkeitsband führt; es würde sich hierbei um eine Steigerung der Wirkung des Sensibilisators handeln, wenn dessen Wirkung mit einer Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit erklärt wird.

6. Besonders zu bemerken ist: Auch unebene Cyanine, die nach den früheren Ausführungen praktisch keine sensibilisierende Wirkung haben,

vermögen in Anwesenheit eines Übersensibilisators mäßig zu sensibilisieren. So wird z.B. die nicht ebene Verbindung 1,1'-3,3'-Tetramethyl-2,2'-cyanin (nicht eben wegen räumlicher Überschneidung der Methylgruppen in 3- und 3'-Stellung)



durch das Merocyanin



als Übersensibilisator zu einem verhältnismäßig wirksamen Sensibilisator. Die Untersuchung dieses Befunds durch WEST, CARROLL und WHITCOMB (1952) ergab:

Die Adsorption des unebenen Cyanins an das Halogensilber der photographischen Schicht wird durch den Übersensibilisator stark erhöht; das erwiesen die in Abb. 37 wiedergegebenen Adsorptionsisothermen des unebenen Cyanins, von denen die eine in Abwesenheit und die andere in Gegenwart des Übersensibilisators ermittelt wurde. Ferner entstehen infolge der Anwesenheit des Übersensibilisators I-Aggregate des nicht ebenen Cyanins bei Konzentrationen, die kleiner sind als die, bei denen die Aggregate in der Abwesenheit des Übersensibilisators gebildet werden; das taten hier nicht wiedergegebene Reflexionsspektren dar.

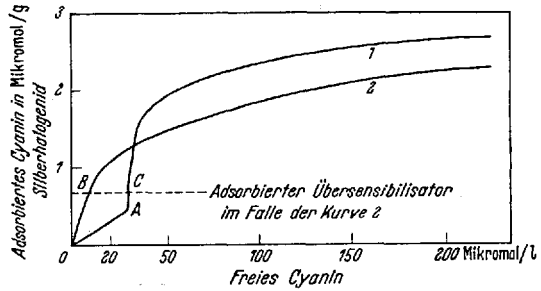


Abb. 37. Beeinflussung der Adsorption eines unebenen Cyanins durch einen Übersensibilisator. *1* Adsorptionsisotherme des unebenen Cyanins in Abwesenheit des Übersensibilisators, *2* Adsorptionsisotherme des unebenen Cyanins in Gegenwart des Übersensibilisators. Unebenes Cyanin: 1,1'-Tetramethyl-2,2'-cyaninjodid. Übersensibilisator: 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-4-[(3-äthylbenzothiazolyliden)-isopropyliden]-5-pyrazolon. (Nach WEST, CARROLL und WHITCOMB.)

Wie die Autoren ausführen, vermögen aber sowohl die Erhöhung der Adsorption auf das Doppelte des ohne den Übersensibilisator beobachtbaren Werts, als auch die Bildung des Hochpolymeren bei kleinerer als der ohne Übersensibilisator hierzu erforderlichen Konzentration nicht, die Steigerung der photographischen Empfindlichkeit um einen Faktor von mehreren Hundert zu erklären; denn das unebene Cyanin

allein ist auch dort, wo es in großen Mengen adsorbiert ist und innerhalb der I-Bande absorbiert, nahezu ohne sensibilisierende Wirkung.

Versuche, Änderungen der Adsorptionswärme und damit der Adsorptionsstärke des unebenen Cyanins durch die Gegenwart des Übersensibilisators nachzuweisen, hatten ein negatives Ergebnis.

Aus alledem schlossen die Autoren: Die Unterbrechung des Energieflusses bewirke auch hier den Energieübergang auf Bromsilber.

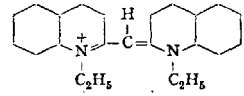
7. Die Vorstellungen über das Wesen der Übersensibilisierung wurden nicht zuletzt dadurch gefestigt, daß WEST und CARROLL (1951) eine Erscheinung entdeckten, die in ihrer Auswirkung auf die photographische Empfindlichkeit der Übersensibilisierung entgegengesetzt war. Von dieser Erscheinung, die als Antisensibilisierung bezeichnet wird, ist im folgenden die Rede.

Bei Abhandlung der Antisensibilisierung wird auch über eine charakteristische Wellenlängen-Beziehung zwischen der Absorption des Sensibilisators und der des Übersensibilisators berichtet.

G. Antisensibilisierung.

Antisensibilisierung heißt die Erscheinung, daß die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffs durch eine zweite Verbindung ganz wesentlich herabgesetzt wird; diese, der „Antisensibilisator", stellt häufig ein nicht ebenes Cyanin dar und ist gewöhnlich nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden, ebenso wie der Übersensibilisator bei der Übersensibilisierung; der Sensibilisierungsbereich wird auch bei der Antisensibilisierung nur vom Sensibilisator bestimmt.

Das Beispiel eines Verbindungspaars, bei dem eine Antisensibilisierung stattfindet, liefern die Verbindung 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyanin (Pseudoisocyanin)



als Sensibilisator und die bereits S. 576 mit ihrer Strukturformel wiedergegebene Verbindung 1,1'-3,3'-Tetramethyl-2,2'-cyanin als Antisensibilisator.

Entdeckung und Untersuchung der Antisensibilisierung erfolgten durch WEST und CARROLL (CARROLL und WEST 1951, WEST und CARROLL 1951). Die Untersuchung der Erscheinung ergab:

1. Die Antisensibilisierung zeigt die gleiche Abhängigkeit vom Aggregationszustand wie die Übersensibilisierung: Sie tritt bei innerhalb der I-Bande absorbierenden Sensibilisierungsfarbstoffen am stärksten auf und ist kaum zu beobachten, wenn der Farbstoff vorzugsweise innerhalb der Monomeren-Bande absorbiert.

Die Antisensibilisierung weist ferner die gleiche Abhängigkeit von der Konzentration der Sensibilisierungsfarbstoffe auf wie die Übersensibilisierung: Sie tritt bei verhältnismäßig niedriger Konzentration des Sensibilisators auf, wenn bei diesem bereits im Bereich kleiner Konzentrationen die I-Bande beobachtet wird; sie ist jedoch selbst bei verhältnismäßig hoher Sensibilisierungskonzentration kaum bemerkbar, wenn die Tendenz des Farbstoffs, innerhalb der Banden der hochpolymeren Formen zu absorbieren, gering ist.

2. Die Untersuchung der Antisensibilisierung ergab ferner:

Die lichtelektrische Leitfähigkeit antisensibilisierter Schichten, gemessen mit der bereits beschriebenen Anordnung, ist wesentlich kleiner als der Wert, der beobachtet wird, wenn der Antisensibilisator fehlt und nur der Sensibilisator vorhanden ist. Das erweist eine verminderte Freisetzung von Elektronen und damit auch eine verminderte Energieübertragung durch die Antisensibilisierung.

Dementsprechend ist auch die relative Quantenausbeute der Energieübertragung bei antisensibilisierten Schichten erheblich kleiner als bei Schichten, die nur den Sensibilisator enthalten und des Antisensibilisators entbehren; denn dem schwächeren Ablauf der ersten Phase der Entstehung des latenten Bildes, der sich in der Erniedrigung der lichtelektrischen Leitung anzeigt, folgt auch eine Abschwächung der späteren Phasen der Entstehung des latenten Bildes und damit insgesamt eine Herabsetzung der photographischen Empfindlichkeit.

Lichtelektrische Leitung und relative Quantenausbeute werden also durch die Antisensibilisierung im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie durch die Übersensibilisierung.

3. An die Vorstellungen über Energieleitung und Energieleitungshemmung in Cyaninpolymeren anknüpfend, erklärten WEST und CARROLL:

Der Antisensibilisator ist wie der Übersensibilisator eine Singularität, die den Energiefluß innerhalb der Verbände polymer adsorbierter Farbmolekeln unterbricht.

4. Die Vorstellung, daß der Antisensibilisator ebenso wie der Übersensibilisator eine Singularität darstellt, die den Energiefluß unterbricht, belegte, daß die Fluorescenz als I-Aggregate adsorbierter Sensibilisatoren durch Antisensibilisatoren — besonders solche, die nicht ebene Cyanine sind — in der gleichen Weise gelöscht wird, wie durch Übersensibilisatoren.

5. Darüber, wie es infolge der Unterbrechung des Energieflusses bei der Antisensibilisierung zu einer Erniedrigung der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber kommt, statt zu einer Erhöhung wie bei der Übersensibilisierung, besteht die Vorstellung: Der Antisensibilisator desaktiviert die zugeflossene Lichtenergie thermisch; d.h. er wandelt sie in Schwingungsenergie um.

Antisensibilisatoren sind — wie erwähnt — häufig nicht ebene Cyanine. Diese unterscheiden sich von den ebenen Cyaninen, die keine Antisensibilisatoren darstellen, hinsichtlich der Bewegungsformen, die den Vorrat an innermolekularer Energie bestimmen, nur durch den Besitz von Torsionsschwingungen. WEST und CARROLL nehmen daher an: Die Torsionsschwingungen der nicht ebenen Cyanine sind an der thermischen Desaktivierung der Lichtenergie durch diese Verbindungen beteiligt.

6. Zwischen der Absorption des Sensibilisators und der des gleichzeitig verwendeten Antisensibilisators ergab sich die Beziehung: Ein nicht ebenes Cyanin muß, um als Antisensibilisator zu wirken, kurzwelliger oder nur wenig langwelliger absorbieren als der Sensibilisator.

Die Beziehung wurde damit erklärt: Die Energie des Sensibilisators muß ausreichen, um einen Elektronensprung des Antisensibilisators zu bewirken, wenn sie auf diesen übergeht. Die Wirkung von Antisensibilisatoren, die langwelliger absorbieren als der Sensibilisator, erklärt sich dann daraus, daß hier die Energie des Sensibilisators in jedem Fall für einen Elektronensprung des Antisensibilisators ausreicht. Und die Wirkung von Antisensibilisatoren, die noch etwas kurzwelliger absorbieren als der Sensibilisator, erklärt sich dann daraus, daß der Sensibilisator den Fehlbetrag durch Abgabe von Schwingungsenergie deckt, wie bei einem ANTISTOKESschen Vorgang.

Wenn nun aber ein nicht ebenes Cyanin wesentlich kurzwelliger absorbiert als der Sensibilisator, wenn also dessen Energie weit davon entfernt ist, für einen Elektronensprung des nicht ebenen Farbstoffs auszureichen, so wird häufig beobachtet, daß dieser ein Übersensibilisator ist.

Unter den beschriebenen Umständen ist die Bezeichnung einer nicht ebenen Verbindung als Anti- bzw. Übersensibilisator nur mit Bezug auf einen bestimmten Sensibilisator sinnvoll; denn die gleiche Verbindung mag gegen kurzwelliger oder nur wenig langwelliger absorbierende Sensibilisatoren als Antisensibilisator, gegenüber wesentlich langwelliger absorbierende Sensibilisatoren aber als Übersensibilisator fungieren.

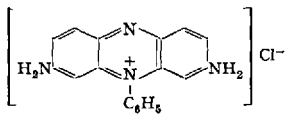
Von der Antisensibilisierung ist die Desensibilisierung zu unterscheiden, die ebenfalls eine Herabsetzung der photographischen Empfindlichkeit bewirkt. Über sie wird im folgenden berichtet.

H. Desensibilisierung.

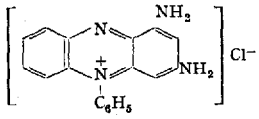
1. Grundvorstellungen.

1. Desensibilisierung heißt die Erniedrigung der photographischen Empfindlichkeit durch Adsorption von Farbstoffen sowie gewissen anderen Verbindungen an das photographische Korn.

Eine Desensibilisierung wird in der photographischen Praxis vorgenommen — durch Baden der photographischen Schicht in der Lösung einer geeigneten Verbindung —, um bereits exponierte Schichten gegen eine weitere Belichtung unempfindlicher zu machen. Dadurch wird es möglich, die Entwicklung bei hellem Licht durchzuführen. Das gewährt den Vorteil, daß diese mit dem Auge kontrollierbar ist (LÜPPO-CRAMER 1927). Für diesen Zweck geeignete Verbindungen — meist sind es Farbstoffe wie die Sensibilisatoren und nicht selten solche, die diesen ähnlich sind (s. S. 584) — müssen sehr stark desensibilisieren. Sie werden Desensibilisatoren genannt. Desensibilisatoren sind z.B. Phenosafranin (I) und das diesem isomere Pinakryptolgrün (II):



(I)



(II)

Eine Desensibilisierung läßt sich ebenso wie an exponierten auch an nicht exponierten Schichten ausführen; sie hat dann die Wirkung, daß nach Verwendung eines wirksamen Desensibilisators zur Entstehung eines latenten Bildes sehr viel größere Lichtmengen erforderlich sind als gewöhnlich (s. S. 587ff.).

2. Der Beobachtung, daß Farbstoffe, wie die vorgenannten, stark desensibilisieren, entspricht, daß auch die zur Sensibilisierung verwendeten Farbstoffe eine desensibilisierende Wirkung entfalten, dies allerdings bei einem brauchbaren Sensibilisator zum Unterschied von typischen Desensibilisatoren nur in beschränktem Maße.

Die desensibilisierende Wirkung der Sensibilisatoren wurde daran erkannt, daß im Absorptionsbereich von AgBr zur Erzielung der gleichen photographischen Schwärzung bei einer sensibilisierten Schicht größere Lichtmengen erforderlich sind als bei der gleichen Schicht im unsensibilisierten Zustand (s. unten).

Die desensibilisierende Wirkung der Sensibilisatoren war — wie schon angedeutet (s. S. 532) — aber auch daran zu erkennen, daß die photographische Empfindlichkeit im Sensibilisierungsbereich mit wachsender Farbstoffkonzentration ein Maximum erreicht und wieder abfällt, noch bevor das Halogensilber mit dem Farbstoff vollständig bedeckt ist (s. unten).

SHEPPARD und Mitarbeiter (1939 [2]) ergänzten diesen Befund, indem sie am Beispiel des Erythrosins zeigten: Auch die Anzahl Silberatome, die im Sensibilisierungsbereich bei intensiver Belichtung unmittelbar, d. h. ohne nachfolgende Entwicklung, gemessen wird, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab, noch bevor das Halogensilber voll-

ständig von Farbstoff bedeckt ist; dabei liegen die Maxima der Silberbildung und der photographischen Empfindlichkeit an gleicher Stelle, wie Abb. 38 veranschaulicht.

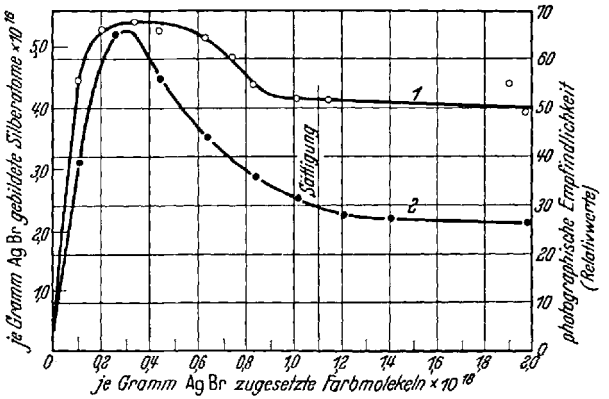
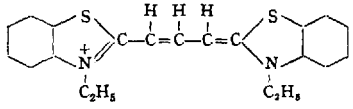
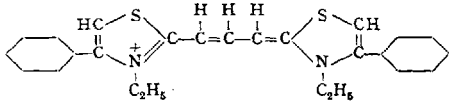


Abb. 38. Sensibilisierte Photolyse und sensibilisierte photographische Empfindlichkeit einer Erythrosin-sensibilisierten Emulsion bei Bestrahlung mit $\lambda = 5460$ Å. *1* Sensibilisierte Photolyse der mit Wasser 1:10 verdünnten Emulsion. Der linke Ordinatenmaßstab gilt. *2* Sensibilisierte photographische Empfindlichkeit der unverdünnten Emulsion. Der rechte Ordinatenmaßstab gilt. (Nach SHEPPARD, LAMBERT und WALKER.)

3. Das Verhältnis von sensibilisierender und desensibilisierender Wirkung beleuchteten SPENCE und CARROLL (1948) durch Vergleich des Farbstoffs



im folgenden Farbstoff 1 genannt, und des Farbstoffs



im folgenden Farbstoff 2 genannt. Die Ergebnisse des Vergleichs veranschaulicht Abb. 39a—d.

Teilbild a zeigt: Farbstoff 1 und Farbstoff 2 absorbieren annähernd gleich stark.

Teilbild b zeigt — wie bereits früher betrachtet wurde (s. S. 554) —: Nach der relativen Quantenausbeute zu urteilen, überträgt Farbstoff 1 die absorbierte Lichtenergie erheblich schlechter als Farbstoff 2.

Teilbild c erweist: Wenn die desensibilisierende Wirkung der Farbstoffe nach der Lichtenergie beurteilt wird, die bei $\lambda = 4000$ Å aufzustrahlen ist, um eine definierte Schwärzung zu erzielen, desensibilisiert Farbstoff 1 sehr viel weniger als Farbstoff 2.

Teilbild d belegt schließlich: Wenn die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe durch den Kehrwert der Lichtenergie gemessen wird, die beim Sensibilisierungsmaximum erforderlich ist, um eine definierte Schwärzung zu erreichen, sensibilisiert Farbstoff 1 besser als Farbstoff 2.

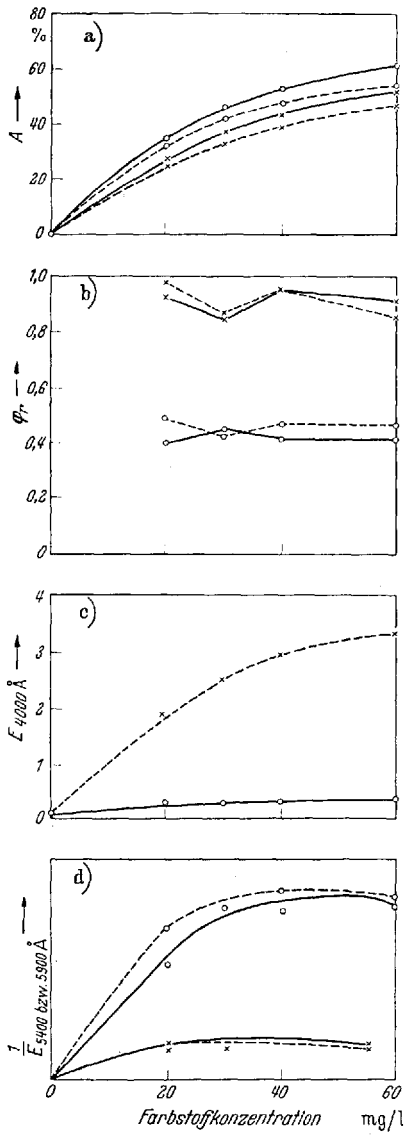


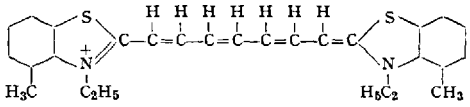
Abb. 39 a—d. Vergleich von Absorption, Energieübertragung, desensibilisierender und sensibilisierender Wirkung bei zwei Farbstoffen. o o Farbstoff 1, × × Farbstoff 2; ——— λ = 540 mμ, ·-·-·-·- λ = 590 mμ. a Absorption, gemessen in %; b Energieübertragung, gemessen durch die relative Quantenausbeute φ_r; c Desensibilisierung, gemessen durch die bei λ = 4000 Å zur Erzielung einer definierten Schwärzung aufzustrahlende Energie; d Sensibilisierung, gemessen durch den Kehrwert der beim Sensibilisierungsmaximum zur Erzielung einer definierten Schwärzung aufzustrahlenden Energie. (Nach SPENCE und CARROLL.)

Die Erklärung des Befundes, daß der schlechtere Energieüberträger der wirksamere Sensibilisator ist, besagte: Bei wenig verschiedener Absorptionsintensität wird die größtdenkbare Sensibilisierung beider Farbstoffe durch die stärkere Desensibilisierung von Farbstoff 2 mehr verringert als durch die geringere Energieübertragung von Farbstoff 1, so daß dieser der bessere Sensibilisator ist.

Allgemein belegte der Vergleich: Neben der Absorptionsintensität und der Fähigkeit zur Energieübertragung bestimmt auch die desensibilisierende Wirkung eines Farbstoffs dessen sensibilisierende Wirkung. Sehr wirksame Sensibilisatoren zeichnen sich aus durch hohe Absorptionsstärke, große Wirksamkeit der Energieübertragung und geringe Desensibilisierung.

4. Das Verhältnis von sensibilisierender und desensibilisierender Wirkung im besonderen bei Ultrarotsensibilisatoren studierten SPENCE

und CARROLL (1948) am Beispiel des Tricarbocyanins



Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. 40.

Teilbild a zeigt: Die Desensibilisierung — gemessen durch die bei $\lambda = 4000$ Å zur Erzielung einer definierten Schwärzung aufzustrahlende Energie (abweichend von Abb. 39c ist allerdings nicht E_{4000} sondern $1/E_{4000}$ aufgetragen) — hat bereits bei kleinen Konzentrationen sehr große Werte.

Teilbild b zeigt: Die Sensibilisierung — wiederum gemessen durch den Kehrwert der bei der Wellenlänge des Sensibilisierungsmaximums zur Erzielung einer definierten Schwärzung erforderlichen Energie — steigt zunächst mit der Farbstoffkonzentration an, fällt aber bereits bei der sehr kleinen Farbstoffkonzentration von 0,2 mg im Liter steil ab (im Vergleich hierzu sind die Farbstoffkonzentrationen, bis zu denen die Sensibilisierung der in Abb. 39d betrachteten Farbstoffe ansteigt, sehr viel größer).

Der Befund, daß im betrachteten Beispiel selbst bei kleinsten Farbstoffkonzentrationen die Desensibilisierung sehr stark ist, legte nahe, mit dieser die geringe Sensibilisierung von Ultrarotsensibilisatoren zu erklären, über die früher berichtet wurde (s. S. 507).

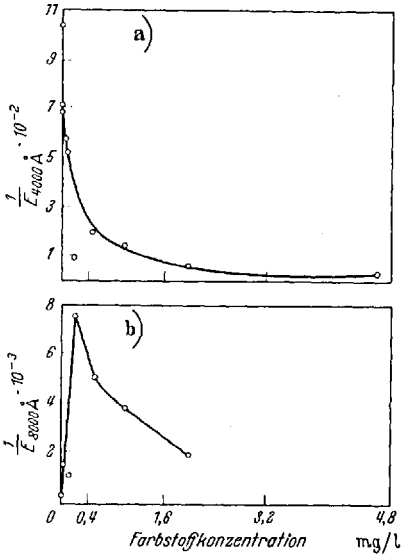


Abb. 40 a u. b. Desensibilisierende und sensibilisierende Wirkung eines Ultrarotsensibilisators in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. a Desensibilisierung, charakterisiert durch den Kehrwert der bei $\lambda = 4000$ Å zur Erzielung einer definierten Schwärzung aufzustrahlenden Energie E. b Sensibilisierung, charakterisiert durch den Kehrwert der beim Sensibilisierungsmaximum $\lambda = 8000$ Å zur Erzielung einer definierten Schwärzung aufzustrahlenden Energie E. (Nach SPENCE und CARROLL.)

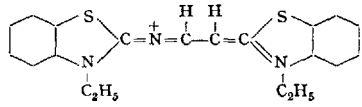
Im untersuchten Beispiel war die Farbstoffkonzentration, die beim Sensibilisierungsmaximum besteht, weit von der entfernt, die zur Bedeckung der Halogensilberoberfläche mit einer geschlossenen Schicht von Farbmolekeln erforderlich ist. Bei der Größe der gleichzeitig zu beobachtenden Desensibilisierung wurde daher besonders deutlich: die Abnahme der Empfindlichkeit im Sensibilisierungsbereich noch vor vollständiger Oberflächenbedeckung ist in diesem Fall — und ganz allgemein — auf die desensibilisierende Wirkung der Sensibilisatoren zurückzuführen.

2. Sensibilisierung bzw. Desensibilisierung und Resonanz.

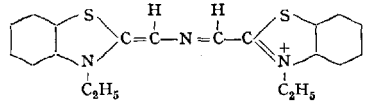
Theoretisch bedeutsam ist, daß Sensibilisatoren und Desensibilisatoren der gleichen Reihe von Verbindungen angehören können:

KENDALL fand: Azacyanine, deren intermediäres N-Atom von den Stickstoffatomen, die die konjugierte Kette begrenzen, durch eine gerade Anzahl von C-Atomen getrennt ist, sind gewöhnlich Desensibilisatoren; Azacyanine, deren intermediäres N-Atom von den endständigen Stickstoffatomen durch eine ungerade Anzahl C-Atome getrennt ist, sind hingegen in der Regel Sensibilisatoren.

BROOKER (MEES 1954) erörterte dieses Verhalten am Beispiel der Thiocarbocyanine



und



Der Beobachtung KENDALLS entspricht, daß die obere Verbindung ein Sensibilisator und die untere Verbindung ein Desensibilisator ist. Das hängt nach BROOKER damit zusammen, daß das mittelständige Stickstoffatom die quaternäre Ladung mit den endständigen N-Atomen nach Art der Resonanz teilt, wenn es von diesen durch eine ungerade C-Atom-Anzahl getrennt ist, daß diese Gemeinsamkeit der Ladung aber fehlt, wenn eine gerade Anzahl C-Atome das mittelständige von den endständigen N-Atomen trennt.

Auch die desensibilisierende Wirkung von Farbstoffen wie des Phenosafranins und des Pinakryptolgrüns hängt nach BROOKER damit zusammen, daß die kationische Ladung dieser Verbindungen nur von einem Teil der vorhandenen Stickstoffatome im Sinne der Resonanz miteinander geteilt wird.

Der Umstand, daß von sehr ähnlichen Farbstoffen einige als Sensibilisatoren, andere aber als Desensibilisatoren wirken, wird von neueren Vorstellungen aus der Lage der Energieniveaus dieser Verbindungen zu erklären versucht. Hierüber wird bei Abhandlung des Mechanismus der Desensibilisierung berichtet.

3. Mechanismus der Desensibilisierung.

Untersuchungen des Mechanismus der Desensibilisierung erfolgten vornehmlich an Emulsionen, die typische Desensibilisatoren adsorbiert

hielten. Der bei diesen feststellbare Mechanismus ist bei Verbindungen mit schwach desensibilisierender Wirkung, wie es die Sensibilisatoren sind, nur in sehr viel kleinerem Umfang zu erwarten.

1. Den heutigen Vorstellungen vom Mechanismus der Desensibilisierung kamen Auffassungen von LÜPPO-CRAMER (1927) bereits nahe. Diese besagten:

Der an der Oberfläche des Halogensilbers adsorbierte Desensibilisator oxydiert das latente Bild in statu nascendi. Infolgedessen entsteht kein latentes Bild bzw. ist das tatsächlich entstehende latente Bild an Umfang vermindert.

Daß nur eine Beeinflussung des *entstehenden*, nicht aber des *fertigen* latenten Bildes für die Erklärung der Desensibilisierung in Frage kommt, belegte LÜPPO-CRAMER damit, daß das latente Bild, einmal gebildet, gegen desensibilisierende Lösungen stabil ist, wie die Möglichkeit der „Hellichtentwicklung" dartut.

Daß der Desensibilisierung eine *Oxydation* zugrunde liegt, schloß LÜPPO-CRAMER unter anderem aus dem Fehlen einer desensibilisierenden Wirkung bei den Leukobasen der Desensibilisatoren sowie der leichten Reduzierbarkeit desensibilisierender Farbstoffe.

Welcher Art die „Oxydation des entstehenden latenten Bildes" ist, zeigten neuere Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird.

2. WEST und CARROLL (WEST und CARROLL 1947 [2], WEST 1951, CARROLL und WEST 1951) prüften mit der Anordnung zur Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit sensibilisierter photographischer Schichten (s. S. 550) auch die lichtelektrische Leitung desensibilisierter Schichten. Hierbei ergab sich:

Der Desensibilisator vermindert die durch Absorption von AgBr bedingte lichtelektrische Leitung wenig. Er bewirkt ferner im Gebiet seiner eigenen Absorption unterschiedlich von den typischen Sensibilisatoren gewöhnlich nur eine geringe lichtelektrische Leitung.

Einzelne Desensibilisatoren, besonders solche, die Nitro- und Aza-Derivate von Cyaninen darstellen, verursachen allerdings in ihrem Absorptionsbereich eine beträchtliche lichtelektrische Leitung. Das veranschaulicht die Darstellung der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitung eines solchen Desensibilisators in Abb. 41. Die starke lichtelektrische Leitung, die dieser bedingt, verrät sich in der Kurve für die Stärke des lichtelektrischen Stroms durch ein Maximum bei 5500 Å, der Stelle, bei der auch die Absorption des Farbstoffs ihr Maximum hat.

Die Beobachtung, daß der Desensibilisator die lichtelektrische Leitung im Absorptionsgebiet von AgBr nur wenig vermindert und sie im Gebiet seiner eigenen Absorption meist nur schwach, in einzelnen Fällen allerdings auch stärker erhöht, in jedem Fall aber die photographische Empfindlichkeit stark erniedrigt, wurde damit gedeutet:

Die Desensibilisierung läßt die erste Phase der Entstehung des latenten Bildes, d.h. die Bildung frei beweglicher Elektronen unbeeinflußt, wenigstens soweit es sich um deren Bildung vermittels der Absorption von AgBr handelt. Sie mag dann im wesentlichen darauf beruhen, daß die Molekeln des Desensibilisators Elektronenfallen sind, die mit jenen, die die Sensibilitätszentren darstellen, erfolgreich konkurrieren und hierdurch die Entstehung des latenten Bildes weitgehend unterbinden.

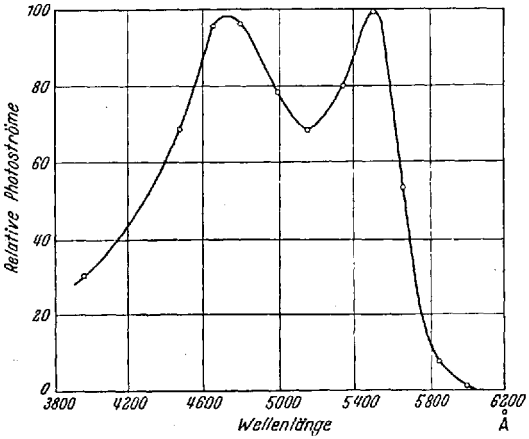


Abb. 41. Sensibilisierung der lichtelektrischen Leitung einer photographischen Emulsion durch einen Desensibilisator. (Nach WEST.)

Bezüglich der desensibilisierenden Wirkung im Absorptionsbereich des Farbstoffs war die Vorstellung (WEST 1951): Bei Farbstoffen, die keine wesentliche lichtelektrische Leitung in ihrem Absorptionsbereich bedingen, möchten Gruppen mit hoher Elektronenaffinität in der Nachbarschaft des konjugierten Systems der Farbmolekel bereits die Übertragung von Elektronen auf Bromsilber verhindern.

Bei Farbstoffen aber, die eine wesentliche lichtelektrische Leitung in ihrem Absorptionsbereich bedingen, möchten als Folge der Lichtabsorption des Farbstoffs im Leitfähigkeitsband von AgBr auftretende Elektronen wieder von Desensibilisator-Molekeln eingefangen werden, und zwar größtenteils bereits von solchen in der Nähe des Orts, an dem die Elektronen jeweils entstehen.

Die Vorstellung, daß durch die Absorption des Desensibilisators freigemachte Elektronen in der Nähe ihres Entstehungsorts wieder eingefangen werden, führte zu dem Schluß, daß der Absorptionsbereich des Farbstoffs von dessen desensibilisierender Wirkung vorzugsweise betroffen wird.

3. HAUTOT und Mitarbeiter bedienten sich bei Untersuchung des Mechanismus der Desensibilisierung vornehmlich der Methode, die Schwärzungskurve der unter geeigneten Bedingungen desensibilisierten Schicht durch Vergleich mit der Schwärzungskurve der nicht desensibilisierten Schicht zu analysieren. Neben der Vorstellung, daß der Desensibilisator — wie dargelegt — als Elektronenfalle wirkt und seine charakteristische Wirkung durch Einfangen sonst von den Sensibilitätszentren eingefangener Elektronen entfaltet, ergab sich hierbei:

a) Der Desensibilisator wird am stärksten von den Sensibilitätszentren adsorbiert (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

Schwärzungskurve der nicht desensibilisierten Schicht (F. I. 379) und Schwärzungskurve der vor der Exposition desensibilisierten Schicht unterscheiden sich in erster Linie dadurch, daß die letztgenannte gegenüber der erstgenannten zu größeren Belichtungswerten verschoben ist. Wurde nun bei der desensibilisierten Schicht der an Halogensilber adsorbierte Desensibilisator noch vor der Exposition durch Baden der Schicht in Wasser wieder möglichst weitgehend desorbiert, so zeigte sich, wie Abb. 42 belegt:

Mit zunehmender Badedauer, also mit zunehmender Desorption, nähert sich die Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht zwar der der nicht desensibilisierten Schicht, fällt aber mit dieser Kurve selbst nach langer Badedauer nicht mehr ganz zusammen, indem sie hinter dieser vor allem im Bereich des Schwellenwerts — das ist im untersten Teil — zurückbleibt.

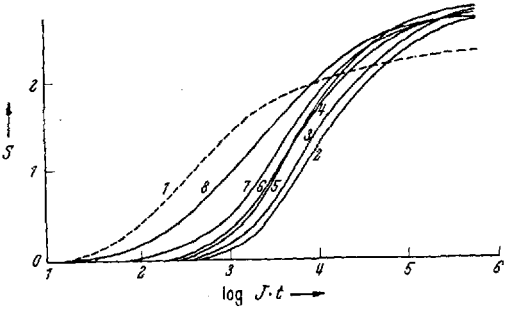


Abb. 42. Änderung der Schwärzungskurve einer mit Pinakryptol desensibilisierten Schicht mit zunehmender Desorption des Desensibilisators. *1* Schwärzungskurve der nicht desensibilisierten Schicht; *2* Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht; *3, 4, 5, 6, 7* bzw. *8* Schwärzungskurven der desensibilisierten und danach vor der Belichtung 1, 3, 9, 27, 81 bzw. 243 min gebadeten Schicht. (Nach HAUTOT und SAUVENIER.)

Die Erklärung dieses Befundes war:

Der unterste Teil der Schwärzungskurve entsteht durch Schwärzung derjenigen Körner einer photographischen Schicht, die der kleinsten Lichtmengen bedürfen, um entwickelbar zu werden, also durch Schwärzung der empfindlichsten Körner. Es sind also die empfindlichsten Körner, deren Schwärzung selbst nach vielstündigem Auswaschen der desensibilisierten Schicht den ohne Desensibilisierung beobachteten Wert nicht mehr erreicht.

Eine bleibende Desensibilisierung gerade der empfindlichsten Körner verrät, daß der Farbstoff von diesen nicht oder nicht vollständig desorbiert wird, also von diesen am stärksten adsorbiert wird.

Die Adsorption des Desensibilisators vorzugsweise durch die empfindlichsten Körner weist auf eine Adsorption des Desensibilisators durch die Sensibilitätszentren hin; denn die empfindlichsten Körner unterscheiden sich von den weniger empfindlichen Körnern der gleichen Emulsion durch den Besitz besonders wirksamer Zentren dieser Art.

Die Adsorption des Desensibilisators durch die Sensibilitätszentren mag dadurch begünstigt sein, daß diese vorzugsweise an der Oberfläche und in Oberflächennähe des Korns gelegen sind, wie früher berichtet wurde (s. S. 508 ff.).

b) Die Desensibilisierung ist bei dem an der Kornoberfläche gelegenen „äußeren" latenten Bild, bei dem im Korninnern befindlichen „inneren" latenten Bild und auch bei dessen tiefstem Teil, dem sog. „tiefen inneren" latenten Bild (F. I. 404) annähernd gleich groß (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

Die Übereinstimmung im Ausmaß der Desensibilisierung bei den verschieden tief im Korn gelegenen Teilen des latenten Bildes veranschaulicht Abb. 43. In

dieser sind jeweils die Schwärzungskurve der desensibilisierten und die der nicht desensibilisierten Schicht für die verschiedenen Teile des latenten Bildes einer photographischen Schicht aufgetragen. Der horizontale Abstand der Kurven eines Paars mißt jeweils die Größe der Desensibilisierung. Ersichtlich ist dieser Abstand und somit die Größe der Desensibilisierung in den betrachteten Fällen annähernd gleich (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

c) Der Desensibilisierung liegt außer dem Übergang vom Licht freigemachter Elektronen auf den Desensibilisator vermutlich noch eine zweite Reaktion zugrunde: Die Rekombination von Photoelektronen mit von ihnen im Bromsilber hinterlassenen positiven Löchern. Mit anderen Worten: Die Wiedervereinigung von Photoelektronen und Bromatomen (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

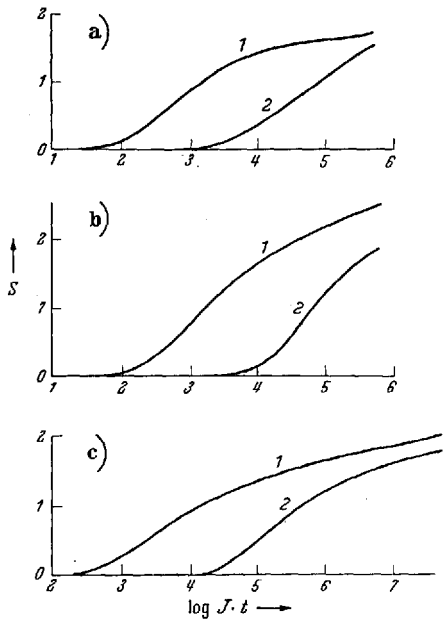


Abb. 43 a—d. Normale Schwärzungskurve und Schwärzungskurve der mit Pinakryptol desensibilisierten Schicht. a Bei alleiniger Entwicklung des „äußeren" latenten Bildes; b bei alleiniger Entwicklung des „gesamten inneren" latenten Bildes; c bei alleiniger Entwicklung des „tiefen inneren" latenten Bildes. (Nach HAUTOT und SAUVENIER.)

Bei einigen photographischen Emulsionen wurde nämlich beobachtet, daß das Maximum der Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht mit fallender Lichtintensität niedriger liegt als das der normalen Schwärzungskurve (vgl. Abb. 44d).

Diese Erniedrigung war nicht erklärbar als Rückreaktion von *Silber* des latenten Bildes und gleichzeitig mit diesem gebildeten Brom wie die Solarisation — so heißt die Erniedrigung der normalen Schwärzungskurve im Gebiet der Überexposition (F. I. 423) —; denn die Solarisation nimmt mit fallender Lichtintensität ab, was einer Schwärzungszunahme entspricht, während hier doch gerade der gegenteilige Befund verstanden werden soll.

Daß dieser Erniedrigung aber eine Rückreaktion von *Elektronen* und positiven Löchern zugrunde liegt, machten verschiedene Umstände wahrscheinlich:

α) Die Bildung einer ungleich größeren Anzahl positiver Löcher in desensibilisierten als in nicht desensibilisierten Schichten.

Die Bildung einer größeren Anzahl positiver Löcher in desensibilisierten als in nicht desensibilisierten Schichten folgt daraus, daß nach vorausgegangener Desensibilisierung bei der Belichtung sehr viel mehr Elektronen zur Erzielung der gleichen photographischen Schwärzung freizumachen sind als ohne Desensibili-

sierung; denn der größere Teil freigemachter Elektronen wird bei Gegenwart eines wirksamen Desensibilisators von diesem eingefangen und nur ein kleiner Teil von Elektronen wird zur Erzeugung eines latenten Bildes genutzt. Die Anzahl gebildeter positiver Löcher entspricht aber der Anzahl insgesamt freigemachter Elektronen.

β) Das Statthaben einer stärkeren Rekombination von Elektronen und positiven Löchern bei niedriger als bei hoher Lichtintensität.

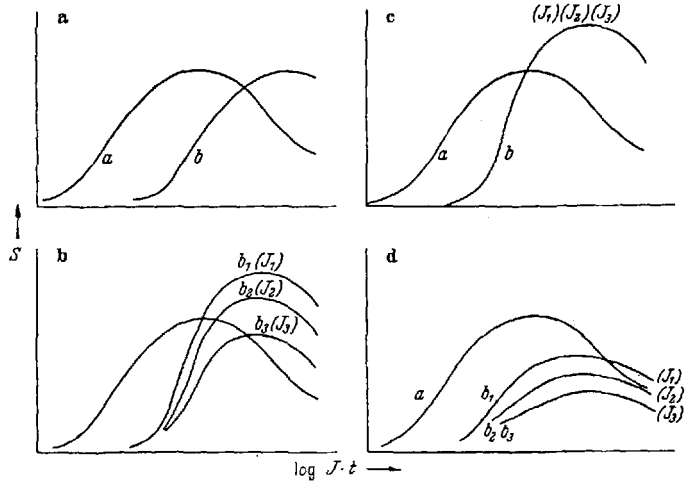


Abb. 44 a—d. Lage der Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht (b) zur normalen Schwärzungskurve (a) in schematischer Darstellung: a Bei einem „theoretischen" Desensibilisator, d.h. einem gedachten Desensibilisator, der die Empfindlichkeit aller Körner einer Emulsion in gleichem Maß erniedrigt. b—d Bei realen Desensibilisatoren. (Nach HAUTOT und SAUVENIER.)

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein von einem Sensibilitätszentrum eingefangenes Elektron seiner Potentialmulde entweicht, und damit auch die Wahrscheinlichkeit seiner Rekombination, wächst mit fallender Lichtintensität; denn die Bildung eines stabilen, d.h. eines nicht mehr zum thermischen Zerfall in Elektronen und Silberionen neigenden Keims ist daran gebunden, daß innerhalb der mittleren Verweilzeit des eingefangenen Elektrons in seiner Potentialmulde *mehrere* Elektronen eingefangen werden (F. I. 413). Ersichtlich ist das bei kleinen Lichtintensitäten, wie sie im zu deutenden Fall gegeben sind, weniger wahrscheinlich als bei großer Intensität, womit die Möglichkeit zu vermehrter Rekombination besteht.

γ) Die Erniedrigung der Desensibilisierung durch Bromacceptoren wie Nitrit.

Die Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht war zu kleineren Belichtungswerten verschoben, wenn die desensibilisierte Schicht vor der Exposition noch in Nitritlösung gebadet wurde (vgl. Abb. 45, Kurve 3 u. 4). Das war auch dann noch der Fall, wenn eine gewisse Desorption des Desensibilisators durch das Nitritbad in Rechnung gestellt wurde. Nitrit verringert also die Desensibilisierung.

Dieses Ergebnis war um so auffälliger, als die Schwärzungskurve ohne Desensibilisierung zu größeren Belichtungswerten verschoben ist,

wenn die Schicht vor der Exposition mit Nitritlösung behandelt wird (vgl. Abb. 45, Kurve 1 u. 2). Die Empfindlichkeitssteigerung durch Nitrit ist also für die desensibilisierte Schicht charakteristisch.

Nitrit reduziert Brom und verhindert dadurch Reaktionen, die nicht reduziertes Brom ausführt. Wenn nun die Wiedervereinigung von Brom und *Silber* des latenten Bildes nicht dazu herangezogen werden konnte (s. oben), jene Erniedrigung der Schwärzungskurve zu erklären, die bei einigen Emulsionen mit fallender Lichtintensität nach vorausgegangener Desensibilisierung beobachtet wird, so blieb nur die Möglichkeit, die Rekombination von Bromatomen mit *Elektronen* dazu heranzuziehen und als jene Reaktion anzusehen, die von Nitrit unterbunden wird.

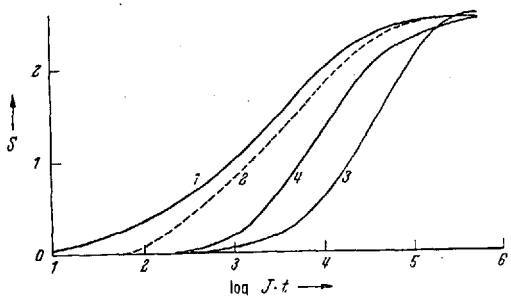


Abb. 45. Beeinflussung der normalen Schwärzungskurve und der Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht durch Nitrit. *1* Normale Schwärzungskurve bei Abwesenheit von Nitrit; *2* normale Schwärzungskurve bei Gegenwart von Nitrit; *3* Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht bei Abwesenheit von Nitrit; *4* Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht bei Gegenwart von Nitrit. (Nach HAUTOT und SAUVENIER.)

δ) Die Empfindlichkeitsabnahme, die die Körner einer Emulsion durch Übergang von Elektronen auf den Desensibilisator und durch vermehrte Rekombination von Elektronen und positiven Löchern erleiden, scheint bei hoher Lichtintensität von einer Empfindlichkeitszunahme der unempfindlichsten Körner begleitet zu sein; diese Empfindlichkeitszunahme mag darin bestehen, daß der Desensibilisator, wenn die Lichtintensität groß ist, Elektronen an benachbarte Sensibilitätszentren abgibt und auf diese Weise zuvor nicht entwickelbare Körner entwickelbar macht.

δ, 1) Zu der Vorstellung einer Empfindlichkeitszunahme der unempfindlichsten Körner durch die Desensibilisierung führte teils die Beobachtung, daß bei einigen photographischen Emulsionen — im Gegensatz zu den unter *γ* erwähnten Emulsionen — die Schwärzungskurve der desensibilisierten Schicht ein höheres Maximum und eine größere Steigung hat als die normale Schwärzungskurve, wie Abb. 44b veranschaulicht (HAUTOT und SAUVENIER 1951).

Die Erhöhung des Maximums und die Zunahme der Steigung der Schwärzungskurve durch die Desensibilisierung wären mit einem Rückgang der Solarisation oder einer ungleichen Beeinflussung der Empfindlichkeit der einzelnen Körner erklärbar. Ein Rückgang der Solarisation — wenn diese wiederum als Rebrominierung des Latentsilbers aufgefaßt wird — schied jedoch bei der Erklärung aus; denn im Verlauf einer Belichtung, die zu derselben Schwärzung führt, werden in desensibilisierten Schichten sehr viel mehr Bromatome gebildet als in nicht

desensibilisierten Schichten (s. oben). Es sollte daher eher eine Zu- als eine Abnahme der Solarisation durch die Desensibilisierung vermutet werden. Unter diesen Umständen blieb zur Deutung der angeführten Erscheinungen die Annahme einer ungleichen Beeinflussung der Empfindlichkeit der einzelnen Körner durch die Desensibilisierung. Hierzu ist zu bemerken:

Die Neigung der Schwärzungskurve beruht darauf, daß die einzelnen Körner einer Emulsion unterschiedliche Lichtmengen benötigen, um entwickelbar zu werden, also verschieden empfindlich sind. Unter diesem Gesichtspunkt gewinnt die Schwärzungskurve durch Desensibilisierung an Steilheit, wenn die Körner in ihrer Empfindlichkeit ähnlicher werden; das ist der Fall, wenn entweder die empfindlichsten Körner unempfindlicher oder die unempfindlichsten Körner empfindlicher werden.

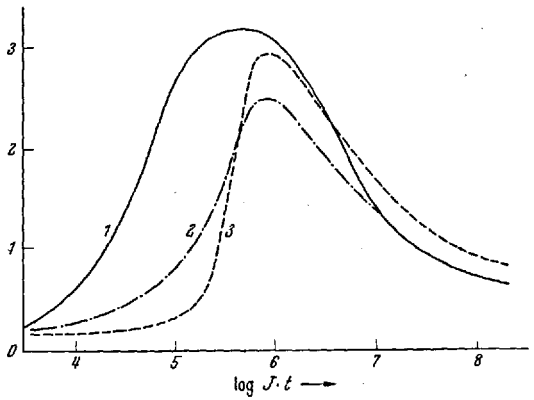


Abb. 46. HERSCHEL-Effekt desensibilisierter Schichten. *1* Normale Schwärzungskurve; *2* Schwärzungskurve der nach primärer Exposition mit konstanter Menge Rotlicht nachbestrahlten Schicht (normaler HERSCHEL-Effekt); *3* Schwärzungskurve der nach primärer Exposition mit Pinakryptol desensibilisierten und danach mit konstanter Rotlichtmenge bestrahlten Schicht (HERSCHEL-Effekt der desensibilisierten Schicht). (Nach HAUTOT und FALLA.)

Da — wie dargelegt — der Desensibilisator von den empfindlichsten Körnern am stärksten adsorbiert wird, lag die Annahme nahe, daß von den beiden zuletzt genannten Möglichkeiten die zutrifft, die besagt, daß die empfindlichsten Körner unempfindlicher werden. Jedoch erlaubte diese Vorstellung lediglich die Erhöhung der Steigung, nicht aber die Erhöhung des Maximums der Schwärzungskurve als Folge der Desensibilisierung zu verstehen. Es blieb daher nur die Erklärung, daß die unempfindlichsten Körner empfindlicher werden. In diesem Fall wird die Maximumserhöhung dadurch verständlich, daß die Körner zwar später, aber doch in größerer Zahl entwickelbar werden.

δ, 2) Zu der Vorstellung, daß die Empfindlichkeit der unempfindlichsten Körner durch die Desensibilisierung erhöht wird, führte aber auch die Beobachtung der Weise, in der der HERSCHEL-Effekt durch die Desensibilisierung beeinflußt wird (HAUTOT und SAUVENIER 1952):

HERSCHEL-Effekt heißt die Erscheinung, daß ein mit blauem Licht aufgebautes latentes Bild durch die nachträgliche Bestrahlung mit rotem Licht wieder abgebaut wird (F. I. 416). Eine Desensibilisierung zwischen der primären Bestrahlung mit blauem und der sekundären Bestrahlung mit rotem Licht verstärkt diesen Effekt im Bereich der Unterbelichtung und des geradlinigen Verlaufs der Schwärzungskurve und schwächt diesen Effekt im Bereich der Überbelichtung ab, dies in einem Maß, daß die Schwärzungskurve der desensibilisierten über der Schwärzungskurve der nicht desensibilisierten Schicht liegt (vgl. Abb. 46).

Die Verstärkung des HERSCHEL-Effekts im Gebiet der Unterbelichtung und des geradlinigen Verlaufs der Schwärzungskurve war daraus

erklärbar, daß beim HERSCHEL-Effekt zwei gegensinnige Vorgänge ablaufen: Eine Verlagerung von Latentsilber von der Oberfläche in die Tiefe des Korns sowie ein Neuaufbau von Entwicklungskeimen.

Um genauer zu werden:

Nach GURNEY und MOTT (1938) geschieht beim HERSCHEL-Effekt folgendes: Das Rotlicht trennt von oberflächennahen Entwicklungskeimen Elektronen ab und überführt diese ins Leitfähigkeitsband von AgBr; die hinterlassenen Silberionen treten ins Zwischengitter über; an der Oberfläche des Korns voneinander getrennte Elektronen und Silberionen vereinigen sich wieder im Innern des Kristalls. Auf diese Weise wird Latentsilber von der Oberfläche ins Innere des Korns verlagert. Es erfolgt also eine Vermehrung des der Entwicklung weniger zugänglichen auf Kosten des der Entwicklung besser zugänglichen Latentsilbers. Dem entspricht eine Verminderung der entwickelbaren Schwärzung.

Neben der Übertragung von Silber des latenten Bildes aus der Nähe der Oberfläche ins Innere des Korns bewirkt Rotlichtbestrahlung aber auch, wenngleich nur sehr langsam, einen Neuaufbau von Entwicklungskeimen. Dem entspricht eine Vermehrung der entwickelbaren Schwärzung.

Die Existenz des HERSCHEL-Effekts setzt voraus, daß der erste Vorgang einen größeren Umfang hat als der zweite; sonst gäbe es keinen Abbau des gebildeten latenten Bildes.

Da die Desensibilisierung damit erklärt wurde, daß der Desensibilisator Elektronen einfängt, war anzunehmen, daß der HERSCHEL-Effekt entsprechend seiner Entstehung durch die beiden sich überlagernden Vorgänge zweifach beeinflußt wird:

1. Dadurch, daß der Desensibilisator die Übertragung des Latentsilbers von der Oberfläche ins Innere des Korns verhindert, weil er die durch das Rotlicht freigemachten Elektronen als wirksame Elektronenfalle an sich zieht.

2. Dadurch, daß der Desensibilisator den Neuaufbau von Entwicklungskeimen unterbindet, weil er die im Bromsilber freigemachten Elektronen ebenfalls einfängt.

Für die Erklärung einer Verstärkung des HERSCHEL-Effekts, wie sie im Bereich der Unterbelichtung und des geradlinigen Verlaufs der Schwärzungskurve festgestellt wird, kommt nur die Verhinderung einer Neubildung von Entwicklungskeimen in Frage; denn die Unterbindung der Verlagerung des Latentsilbers bewirkt ja eine Abschwächung des HERSCHEL-Effekts.

Es wurde nun beobachtet, daß der dem HERSCHEL-Effekt entsprechende Schwärzungsrückgang, als Funktion der Dauer der Rotlichtbestrahlung aufgetragen, bei gegebener Desensibilisatorkonzentration einen maximalen Wert hat und daß dieser Wert bei jener Dauer der Rotbelichtung erreicht wird, die in der nicht vorbelichteten, aber auf die gleiche Weise desensibilisierten Schicht die erste Spur eines latenten Bildes erkennen läßt. Der Wert, bei dem der Schwärzungsrückgang am größten ist, bezeichnet also ersichtlich die Grenze der Belichtungsdauer, oberhalb deren ein Neuaufbau von Entwicklungskeimen merklich wird. Dieses Ergebnis veranlaßte, als Ursache des HERSCHEL-Effekts im Bereich der Unterbelichtung und des geradlinigen Verlaufs der Schwärzungskurve tatsächlich die Verhinderung des Neuaufbaus von Entwicklungskeimen anzusehen.

Eine Behinderung der Übertragung des Latentsilbers von der Oberfläche ins Innere des Korns kommt erst mit zunehmender Lichtintensität ins Spiel. Hieraus erklärt sich dann, daß die Verstärkung des HERSCHEL-Effekts durch die Desensibilisierung mit wachsender Belichtung geringer wird und schließlich verschwindet. Bei niedrigen Lichtintensitäten wird die Verlagerung des Latentsilbers scheinbar nicht beeinflußt, weil die Desensibilisatormolekeln als Elektronenfallen gegenüber den zahlreichen Sensibilitätszentren im Innern des Kristalls an Bedeutung zurück-

treten. Wenn diese aber nach Primärbestrahlung mit hoher Intensität besetzt sind, gewinnen die Desensibilisatormolekeln als Elektronenfallen an Gewicht und unterbinden die Verlagerung des Latentsilbers in zunehmendem Maße. Damit ist die Verstärkung des HERSCHEL-Effekts und sein Rückgang mit steigender Intensität der Vorbelichtung im Bereich der Unterexposition und des geradlinigen Verlaufs der Schwärzungskurve erklärt.

Der Befund, daß die Desensibilisierung im Bereich der Überbelichtung den HERSCHEL-Effekt abschwächt, ja in diesem Bereich sogar noch eine Sensibilisierung[1] bewirkt, war weder mit dem Neuaufbau von Entwicklungskeimen, noch mit der Verlagerung des Latentsilbers erklärbar. Es wurde daher angenommen: Die Subkeime, die am Ende einer Primärbelichtung hoher Intensität in den unempfindlichsten und noch nicht entwickelbaren Körnern vorliegen (F. I. 396), erhalten von benachbarten Desensibilisatormolekeln Elektronen, die zuvor auf jene übergetreten sind, und werden dadurch entwickelbar. Diese Annahme läuft darauf hinaus, daß durch die Desensibilisierung die unempfindlichsten Körner empfindlicher werden.

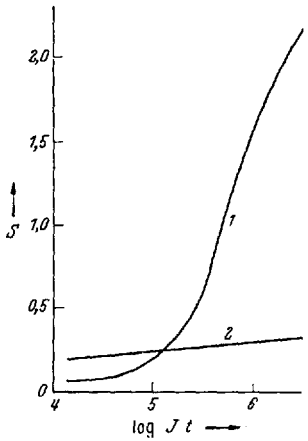


Abb. 47. Schwärzungskurven einer photographischen Schicht nach Belichtung bei —186° C. *1* Nicht desensibilisierte Schicht; *2* mit Pinakryptol desensibilisierte Schicht. (Nach FALLA.)

δ, 3) Daß die Desensibilisierung die unempfindlichsten Körner einer Emulsion empfindlicher macht, belegte aber auch die Wirkung von Desensibilisatoren bei tiefen Temperaturen (FALLA 1951 u. 1952):

Typische Desensibilisatoren bei Zimmertemperatur erwiesen sich bei der Temperatur flüssiger Luft im Bereich kleiner Lichtmengen zwar ebenfalls als Desensibilisatoren, im Bereich größerer Belichtungswerte aber als Sensibilisatoren[1]; Abb. 47 belegt das für Phenosafranin durch Vergleich der Schwärzungskurven einer bei —186° C belichteten Schicht, die das eine Mal mit dem genannten Farbstoff desensibilisiert, das andere Mal aber nicht desensibilisiert war.

Ferner wurde beobachtet: Der Umschlag von der desensibilisierenden in die sensibilisierende[1] Wirkung trat bei um so kleineren Lichtmengen auf, um so unempfindlicher die jeweils verwendete Emulsion war.

Bei der Deutung dieses Verhaltens ging FALLA davon aus, daß der Desensibilisator nach seiner Reduktion Elektronen an Sensibilitätszentren abzutreten vermag und auf diese Weise zuvor nicht entwickelbare Körner — das sind die unempfindlichsten Körner — entwickelbar macht. Mit dieser Annahme war die sensibilisierende[1] Wirkung des

[1] Sensibilisierung bedeutet hier nicht Farbstoffsensibilisierung, sondern Empfindlichkeitserhöhung ähnlich der chemischen Sensibilisierung (s. Einleitung).

Desensibilisators bei tiefer Temperatur aus den Besonderheiten der Entstehung des latenten Bildes in diesem Temperaturbereich erklärbar. Aus den Besonderheiten der Entstehung des latenten Bildes bei tiefer Temperatur war auch zu verstehen, daß im angeführten Beispiel nur ein äußeres und praktisch kein inneres latentes Bild beobachtet wurde.

Der Befund, daß der Umschlag von der desensibilisierenden in die sensibilisierende[1] Wirkung bei um so größeren Lichtmengen erfolgte, je empfindlicher die untersuchten Emulsionen waren, folgte daraus, daß die empfindlichen Emulsionen weniger unempfindliche Körner enthalten als die minder empfindlichen Emulsionen und nur diese von der sensibilisierenden[1] Wirkung des Desensibilisators bei tiefer Temperatur betroffen werden, trug also ebenfalls dazu bei, die vorangestellte Annahme zu belegen.

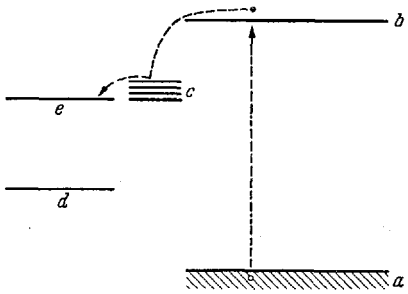
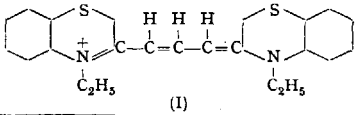


Abb. 48. Lage der Energieniveaus von Bromsilber, Sensibilitätszentren und Desensibilisator. *a* Valenzband von Bromsilber; *b* Leitfähigkeitsband von Bromsilber; *c* Energieniveaus der Sensibilitätszentren; *d* Grundzustand des Desensibilisators; *e* unbesetztes Energieniveau des Desensibilisators. (Nach TUTIHASI.)

4. TAMURA und TUTIHASI (1953) betrachteten den Übergang der vom Licht freigemachten Elektronen auf den Desensibilisator im Energiediagramm.

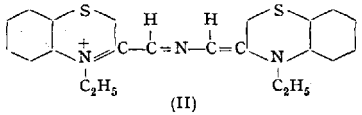
Die Autoren nahmen an: Die Elektronen, die auf den Desensibilisator übergehen, würden in den angeregten Energiezustand dieser Verbindung übertreten. Vorbedingung dafür, daß die Elektronen auf den Desensibilisator übergehen, sei dann, daß dessen angeregter Zustand tiefer liegt als das tiefste unbesetzte Energieniveau von Bromsilber. Die Energieniveaus von Farbstoff und Bromsilber möchten daher liegen wie in Abb. 48.

Die Autoren erörterten weiter: Die Eigenschaft eines Farbstoffs, sensibilisierend bzw. desensibilisierend zu wirken, hänge von der höheren bzw. niedrigeren Lage des Farbstoffanregungszustandes ab, indem Farbstoffe, deren Anregungszustand höher liegt, als das tiefste Energieniveau im Leitfähigkeitsband von AgBr, Sensibilisatoren sind, Farbstoffe aber, deren Anregungszustand niedriger liegt als das tiefste Energieniveau im AgBr-Leitfähigkeitsband, Desensibilisatoren darstellen. In diesem Zusammenhang verwiesen die Autoren auf die beiden einander ähnlichen Verbindungen



(I)

und



(II)

[1] Siehe Anmerkung S. 593.

von denen das Cyanin (I) den höheren Anregungszustand hat und ein Sensibilisator ist, das Azacyanin (II) aber den niedrigeren Anregungszustand hat (s. S. 539) und ein Desensibilisator ist (s. auch S. 584).

Die Vorstellung der Autoren war ferner: Der Übertritt der Elektronen auf den Desensibilisator sei an eine Berührung von Sensibilitätszentren und Desensibilisatormolekeln gebunden, indem die Elektronen im Korn zunächst von den Sensibilitätszentren eingefangen werden und nur bei Bestehen eines Kontakts zwischen den Sensibilitätszentren und dem Desensibilisator auf diesen übergehen. Die Zunahme der desensibilisierenden Wirkung der Sensibilisatoren mit Anwachsen der Farbstoffkonzentration wäre dann aus der gleichzeitigen Zunahme der Wahrscheinlichkeit erklärbar, daß an der Oberfläche des Korns gelegene Sensibilitätszentren und adsorbierte Farbmolekeln sich überdecken und damit die Voraussetzung der Berührung erfüllen. Eine stärkere Densibilisierung des äußeren als des inneren latenten Bildes war jedoch nicht feststellbar, wie schon berichtet (s. S. 588).

5. Der Desensibilisator wird durch die aufgenommenen Elektronen verbraucht, indem diese ihn reduzieren; das ist besonders bei hohen Lichtintensitäten der Fall, wie zuvor ausgeführt wurde. In diesem Zusammenhang sei über Untersuchungen berichtet, die eine geringe Regeneration des Desensibilisators zu verraten scheinen.

Blau und Wambacher (1934) hatten bereits eine Abhängigkeit der Desensibilisierung vom Sauerstoffdruck festgestellt, was seinerzeit dazu beigetragen hatte, die Theorie der Oxydation des entstehenden latenten Bildes zu festigen. An diesen Befund anknüpfend, zeigten in neuerer Zeit Vanselow, Quirk und Carroll (1951): Die desensibilisierende Wirkung eines Farbstoffs wird zwar durch die Abwesenheit von Sauerstoff beeinträchtigt, bleibt aber auch in einer Stickstoffatmosphäre weitgehend erhalten. Hiermit verbanden die Autoren die Vorstellung: Der Sauerstoff ist an der Desensibilisierung nicht primär beteiligt, sondern nimmt nur an der sekundären Regeneration des in primärer Reaktion verbrauchten Desensibilisators teil; dabei mag der Verbrauch des Desensibilisators in seiner Reduktion bestehen, wie beschrieben wurde.

Auf eine Regeneration des Desensibilisators, unter anderem auch durch Sauerstoff, wurde auch aus dem Verlauf von Reziprozitätsfehlerkurven desensibilisierter Schichten geschlossen:

Reziprozitätsfehlerkurve heißt die Darstellung der Punkte gleicher Schwärzung im $\log Jt - \log$ J-Diagramm ($J =$ Belichtungsintensität, $t =$ Belichtungsdauer). Sie liefert gewöhnlich keine Parallele zur $\log J$-Achse, wie zu erwarten wäre, wenn die photographische Schwärzung nur von der absorbierten Lichtmenge, d. h. dem Produkt aus Strahlungsintensität und -dauer, nicht aber von diesen Größen einzeln abhängen

würde; vielmehr liefert die Darstellung zur $\log J$-Achse durchgebogene Kurven, was aus der Theorie des latenten Bildes erklärbar ist (F. I. 408).

TUTIHASI (1955) ermittelte nun Reziprozitätsfehlerkurven desensibilisierter Schichten. Er beobachtete dabei das Auftreten von zwei Stufen im Kurvenverlauf, wie Abb. 49 für eine mit Pinakryptolgrün desensibilisierte Schicht zeigt. Zur Erklärung nahm er an:

Der durch Einfangen von Elektronen negativ aufgeladene Desensibilisator wird durch sekundäre Reaktionen wieder entladen. Einmal durch Oxydation mit dem Sauerstoff der Luft und weiterhin durch Oxydation mit während der Belichtung im Bromsilber gebildeten Bromatomen.

Die Reaktionen haben einen Sättigungswert; d. h. sie vermögen nur eine gewisse Elektronenkonzentration zu beseitigen. Wenn diese

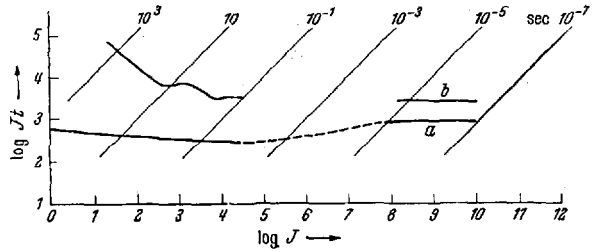


Abb. 49. Reziprozitätsfehlerkurve einer nicht desensibilisierten Schicht (*a*) und der gleichen mit Pinakryptolgrün desensibilisierten Schicht (*b*). (Nach TUTIHASI.)

Konzentration überschritten wird, nimmt die Wirkung des Desensibilisators ab, sei es, weil er Elektronen wieder an AgBr abgibt, sei es, weil er keine neuen Elektronen mehr aufnehmen kann.

Die Reihenfolge, in der die beiden voneinander unabhängigen Reaktionen mit zunehmender Lichtintensität, d.h. mit zunehmendem Elektronenangebot, ihren Sättigungswert erreichen, mag die sein: Zuerst erlangt die Oxydation mit dem Luftsauerstoff ihr Maximum; und dann erreicht die Oxydation mit Bromatomen ihren Sättigungswert, diese Reaktion zuletzt, weil die Bildung der Bromatome mit der Lichtintensität zunimmt.

Der berichteten Erklärung kommt jedoch nur die Bedeutung einer Arbeitshypothese zu.

IV. Schluß.

Abschließend ist festzustellen:

Das vielfältige Wesen der Sensibilisierung wird teilweise verstanden; aber die eindeutige Klärung gewisser Zusammenhänge, z. B. der Energieübertragung vom Farbstoff auf Bromsilber, steht noch aus.

Literatur.

A. Allgemeiner Teil.

DICKINSON, H. O.: Review of optical sensitizing. J. photographic. Sci. **2**, 50 (1954).
MEES, K.: The theory of the photographic process. Rev. edit. New York: Macmillan Company 1954.
SOCHER, H.: Die physikalische Chemie der Sensibilisierung. Fortschritte der Photographie, Bd. III, S. 113. Leipzig: Akademische Verlagsanstalt 1944.

B. Spezieller Teil.

AMSLER, H.: Über Silberbromid-Photozellen. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 801 (1953).
APKER, L., and E. TAFT: Studies of alkali halides by photoelectric methods. SHOCKLEY, HOLLOMON, MAURER, SEITZ: Imperfections in nearly perfect crystals. New York: Wiley & Sons 1952, p. 246.
BEILENSON, B., N. J. FISHER and F. M. HAMER: A comparison of the absorption spectra of some typical unsymmetrical cyanine dyes. Proc. Roy. Soc. [London] A **163**, 138 (1937).
BERG, W. F.: Photographic sensitivity and chemical sensitization of emulsions. Z. Naturforsch. **6a**, 408 (1951).
—, A. MARRIAGE and G. W. W. STEVENS: Latent image distribution. J. opt. Soc. America **31**, 385 (1941).
BERGMANN, L.: Über einen lichtelektrischen Effekt an Halbleitern. Physik. Z. **33**, 209 (1932).
—, u. J. HÄUSLER: Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern. Z. Physik **100**, 50 (1936).
BLAU, M., u. H. WAMBACHER: Photographic desensitizer and oxygen. Nature **134**, 538 (1934).
BODENSTEIN, M.: Photochemische Sensibilisation. Naturwiss. **28**, 145 (1940).
BROOKER, L. G. S.: Absorption and resonance in dyes. Rev. mod. Physics **14**, 275 (1942).
—, R. H. SPRAGUE, L. P. SMYTH and G. L. LEWIS: Color and constitution. I. Halochromism of anhydronium bases related to the cyanine dyes. J. Amer. chem. Soc. **62**, 1117 (1940).
—, F. L. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMYTH and P. F. OESPER: Color and constitution. II. Absorptions of some related vinylene-homologous series. J. Amer. chem. Soc. **63**, 3192 (1941).
—, and R. H. SPRAGUE: Color and constitution. III. Absorption of 2-p-dimethylaminostyrylquinoline and its salts. The effect on absorption of a benzene ring in the chromophoric chain of dyes. J. Amer. chem. Soc. **63**, 3203 (1941).
— — Color and constitution. IV. The absorption of phenol blue. J. Amer. chem. Soc. **63**, 3214 (1941).
—, G. H. KEYES and W. W. WILLIAMS: Color and constitution. V. The absorption of unsymmetrical cyanines. Resonance as a basis for a classification of dyes. J. Amer. chem. Soc. **64**, 199 (1942).
—, and R. H. SPRAGUE: Color and constitution. VI. Pyrrolocyanines. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1869 (1945).
—, A. L. SKLAR, H. W. CRESSMAN, G. H. KEYES, L. A. SMYTH, R. H. SPRAGUE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE and W. W. WILLIAMS: Color and constitution. VII. Interpretation of absorptions of dyes containing heterocyclic nuclei of different basicities. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1865 (1945).

BROOKER, L. G. S., R. H. SPRAGUE and H. W. J. CRESSMAN: Color and constitution. VIII. Absorption of unsymmetrical carbocyanines. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1889 (1945).

—, F. L. WHIIE, R. H. SPRAGUE, S. G. DENT jr. and G. VAN ZANDT: Steric hindranceto planarity in dye molecules. Chem. Reviews **41**, 325 (1947).

— — — Color and constitution. IX. Absorption of cyanines derives from 3-methylisoquinoline a rule relating basicity and absorption in symmetrical cyanines. J. Amer. chem. Soc. **73**, 1087 (1951).

—, G. H. KEYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VAN DYKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE, H. W. J. CRESSMAN and S. G. DENT jr.: Color and constitution. X. Absorption of the merocyanines. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5332 (1951).

— —, and D. W. HESELTINE: Color and constitution. XI. Anhydronium bases of p-hydroxystyryl dyes as solvent polarity indicators. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5350 (1951).

— — Color and constitution. XII. Absorption of the phtalones. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5356 (1951).

— —, R. H. SPRAGUE, R. H. VAN DYKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT and F. L. WHITE: Studies in the cyanine dye series. XI. The merocyanines. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5326 (1951).

—, F. L. WHITE, D. W. HESELTINE, G. H. KEYES, S. G. DENT and E. J. VAN LARE: Spatial configuration, light absorption and sensitizing effect of cyanine dyes. J. photographic Sci. **1**, 173 (1953).

BRUNINGS, K. J., and A. H. CORVIN: Steric influences on the aromaticity of dipyrrylmethenes. The synthesis and study of the properties of a di-N-methyldipyrryl-methene. J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 (1942).

BURROW, J. H., and J. W. MITCHELL: Experiments with thin films of silver sulphide, silver and gold. Philos. Mag. (7) **45**, 208 (1954).

CARROLL, B. H., and W. WEST: Optical sensitization of photographic emulsions. Fundamental mechanisms of photographic sensitivity, p. 162. London: Butterworth's Sci. Publ. 1951.

CONDON, E. U.: Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. Physic. Rev. **32**, 858 (1928).

DAVEY, E. P.: Optical sensitization and adsorption of dyes on silver halide: The state of the adsorbed dye. Trans. Faraday Soc. **35**, 323 (1940).

DICKINSON, H. O.: Some aspects of the dye sensitization of photographic emulsions. Photographic J. B **90**, 142 (1950).

— Adsorption de carbocyanines par la gélatine. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951. P. 103. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)

DIETERLE, W.: Der Anteil der deutschen Teerfarbenindustrie am Ausbau und der Weiterentwicklung der Entdeckung H. W. VOGELS. Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 1 (1939).

EGGERT, J., u. M. BILTZ: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. I. Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 23 (1939).

—, u. F. G. KLEINSCHROD: Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. II. Einfluß verschiedener Emulsions- und Gelatinearten. Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **6**, 37 (1939).

— — Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. III. Einfluß verschiedener Bindemittel. Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **39** 165 (1941).

—, W. MEIDINGER u. H. ARENS: Zum Mechanismus der photographischen Sensibilisation. Helv. chim. Act. **31**, 1163 (1948).

EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 3. Auflage 1949.

FALLA, L.: Modifications de l'image photographique formée à la température de l'air liquide sous l'effect de désensibilisateurs et d'-accepteurs d'halogènes. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951. P. 128. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)

— Sur la variation des effets Herschel et Debot en fonction de la température. Sci. Ind. photogr. (2) **23**, 48 (1952).

FISHER, N. I., and F. M. HAMER: A comparison of the absorption spectra of some typical symmetrical cyanine dyes. Proc. Roy. Soc. [London] A **154**, 703 (1936).

FÖRSTER, TH.: Energiewanderung und Fluoreszenz. Naturwiss. **33**, 166 (1946).

— Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. Ann. Physik (6) **2**, 55 (1948).

FRANCK, J., u. E. TELLER: Migration and photochemical action of excitation energy in crystals. J. chem. Physics **6**, 861 (1938).

FRENKEL, J.: On the transformation of light into heat in solids. I. Physic. Rev. **37**, 17 (1931).

— On the transformation of light into heat in solids. II. Physic. Rev. **37**, 1276 (1931).

— On the absorption of light and the trapping of electrons and positive holes in crystalline dielectrics. Physik. Z. Sowjetunion **9**, 158 (1936).

GÖTZE, J., u. H. SOCHER: Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyaninfarbstoffe. Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker. A. Angew. Chem., B. Chem. Fabrik, Nr. 40 (1940).

GURNEY, R. W., and N. F. MOTT: The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image. Proc. Roy. Soc. [London] A **164**, 151 (1938).

— — Luminescence in solids. Trans. Faraday Soc. **35**, 69 (1939).

HAUTOT, A., et L. FALLA: Sur le mode d'action des désensibilisateurs. Influence des désensibilisateurs sur l'effet HERSCHEL. Bull. Soc. roy. Sci. Liège **1952**, 281.

—, et H. SAUVENIER: Sur le mode d'action des désensibilisateurs. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951. P. 137. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)

HEDGES, J. M., and J. W. MITCHELL: The observation of polyhedral substructures in crystals of silver bromide. Philos. Mag. (7) **44**, 223 (1953).

— — Some experiments on photographic sensitivity. Philos. Mag. (7) **44**, 357 (1953).

HEISENBERG, E.: Beiträge zur Theorie der Sensibilisierung. Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa **3**, 115 (1933).

HERZFELD, K. F.: On the absorption spectrum of some polymethine dyes. J. chem. Physics **10**, 508 (1942).

—, and A. L. SKLAR: Color and constitution of polymethine dyes. Rev. mod. Physics **14**, 294 (1942).

HOPPE, W.: Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisocyaninreihe. Kolloid-Z. **109**, 21 (1944).

— Röntgenuntersuchungen zur Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisocyaninreihe. Kolloid-Z. **109**, 27 (1944).

HÜCKEL, E.: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 752 (1937), insbesondere 837.

JELLEY, E. E.: Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. Nature **138**, 1009 (1936).

— Molecular, nematic and crystal states of 1,1'-diethyl-cyanine chloride. Nature **139**, 631 (1937).

KAINRATH, P.: Fortschritte auf dem Gebiet der Sensibilisierungsfarbstoffe für photographische Halogensilber-Emulsionen. Z. angew. Chem. A **60**, 36 (1948).

KOCHENDÖRFER, A.: Versetzungen als Gittereigenzustände und ihre Bedeutung für Plastizität und Wachstum der Kristalle. Phys. Blätter **6**, 151, 252 (1951); **6**, 502 (1951).

KORNFELD, G.: Sensibilisation de la réaction d'Eder par colorants comparée a la sensibilisation chromatique des émulsions. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951. P. 94. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)

KUHN, H.: Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen. I. Helv. chim. Acta **31**, 1441 (1948).

— Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen. II. Teil A. Ermittlung der Intensität von Absorptionsbanden. Helv. chim. Acta **34**, 1308 (1951).

— Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen. II. Teil B. Störung des Elektronengases durch Heteroatome. Helv. chim. Acta **34**, 2371 (1951).

— Lichtabsorption organischer Farbstoffe. Chimia **4**, 203 (1950).

LEERMAKERS, J. A.: Quantitative relationships between light absorption and spectral sensitivity of dye-sensitized photographic emulsions. J. chem. Physics **5**, 889 (1937).

—, B. H. CARROLL and C. J. STAUD: Spectral sensitivity and light absorption of dye-sensitized photographic emulsions. J. chem. Physics **5**, 878 (1937).

— — — Surface-dye concentration relationships in sensitized photographic emulsions. J. chem. Physics **5**, 893 (1937).

LEWIS, N. G., and M. KASHA: Phosphorescence and the triplet state. J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

LÜPPO-CRAMER: Photographische Hellicht-Entwicklung. Z. angew. Chem. **40**, 1225 (1927).

MATTOON, R. W.: Polymer spectra of a cyanine dye. J. chem. Physics **12**, 268 (1944).

MEIER, H.: Über den inneren lichtelektrischen Effekt bei Quer- und Längsfeldbelichtung. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 859 (1954).

MEYER, K.: Die optischen Sensibilisatoren. Fortschritte der Photographie I, S. 180. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1938.

MITCHELL, J. W.: The properties of silver halides containing traces of silver sulphide. Philos. Mag. **40**, 249 (1949).

— Lattice defects in silver halide crystals. Philos. Mag. **40**, 667 (1949).

— Lattice defects and latent image formation in silver halides. Fundamental mechanisms of photographic sensitivity, p. 242. London: Butterworth's Sci. Publ. 1951.

— On the role of crystal imperfections in photographic sensitivity. Z. Physik **138**, 381 (1954).

MOTT, N. F.: Notes on latent image theory. Photographic J. B **88**, 119 (1948).

—, and R. W. GURNEY: Electronic processes in ionic crystals. Oxford: The Clarendon Press 1940.

MUDROWCIC, M.: La sursensibilisation chromatique. Sci. industr. Photogr. (2) **24**, 47 (1953).

NATANSON, S.: Position of maximum optical sensitivity of sensitized photographic plates. Nature **140**, 197 (1937).

NODDACK, W., G. ECKERT u. H. MEIER: Über den Mechanismus der photographischen Sensibilisierung. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 735 (1952).

—, u. H. MEIER: Über den Sperrschichteffekt an Sensibilisatorfarbstoffen. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 691 (1953).

PAULING, L.: The nature of the chemical bond. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press 1940.

PEIERLS, R.: Zur Theorie der Absorptionsspektren fester Körper. Ann. Physik (5) **13**, 905 (1932).

POURADIER, J., et J. ROMAN: Etude de quelques facteurs influençant l'adsorption de la gélatine à la surface des cristaux d'halogénure d'argent. Sci. industr. Photogr. (2) **23**, 4 (1952).

PUTZEIKO, J. K.: Anwendung der Kondensatormethode zur Messung der photoelektrischen Empfindlichkeit fester pulverförmiger Stoffe. Abh. aus der sowjet. Physik **1**, 63 (1951). Berlin: Verlag Kultur und Fortschritt.

READ, W.T.: Dislocations in crystals. New York: McGraw-Hill Book Company 1953.

SCHEIBE, G.: Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

— Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe. Angew. Chem. **52**, 631 (1939).

— Wechselseitige Bindung und Energieübertragung in Molekeln in flüssiger Phase. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52**, 283 (1948).

— Zum Problem der photochemischen Sensibilisierung. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 723 (1952).

— Absorptionsspektren. Theoretische organische Chemie (Fiat-Berichte) Bd. 35, Teil II, S. 51. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie 1953.

—, A. MAREIS u. H. ECKER: Über reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden (III). Naturwiss. **25**, 474 (1937).

—, A. SCHÖNTAG u. F. KATHEDER: Fluoreszenz und Energiefortleitung bei reversibel polymerisierten Farbstoffen. Naturwiss. **29**, 499 (1939).

— —, J. KOPSKE u. K. HENLE: Eigenschaften reversibler Farbstoffpolymerisate und ihre Bedeutung für die Sensibilisierung der photographischen Platte. Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **38**, 1 (1939).

SEITZ, F.: An interpretation of crystal luminescence. Trans. Faraday Soc. **35**, 74 (1939).

— Speculations on the properties of the silver halide crystals. Rev. mod. Physics. **23**, 328 (1951).

— Imperfections in nearly perfect crystals: A synthesis. SHOCKLEY, HOLLOMON, MAURER, SEITZ: Imperfections in nearly perfect crystals, p. 3. New York: Wiley & Sons; London: Chapman & Hall 1952.

— Color centers in alkali halide crystals II. Rev. mod. Physics **26**, 7 (1954).

SHEPPARD, S. E.: The effects of environment and aggregation on the absorption spectra of dyes. Rev. mod. Physics **14**, 303 (1942).

—, and H. CROUCH: The optical sensitizing of silver halide emulsions. I. The adsorption of Orthochrome T to silverbromide. J. physic. Chem. **32**, 751 (1928).

—, R. H. LAMBERT and R. L. KEENAN: The adsorption of organic materials to the silver halides. J. physic. Chem. **36**, 174 (1932).

— — and R. D. WALKER: Optical sensitizing of silver halides by dyes. I. Adsorption of sensitizing dyes. J. chem. Physics **7**, 265 (1939).

— — — Optical sensitizing of silver halides by dyes. II. The mechanism of optical sensitizing and the quantum equivalent. J. chem. Physics **7**, 426 (1939).

— — — Optical sensitizing of silver halides by dyes. III. The relation of sensitizing to the absorption spectra and constitution of dyes. J. chem. Physics **9**, 96 (1941).

— — — Optical sensitizing of silver halides by dyes. IV. The optical sensitizing properties of fluorescein dyes in relation to their spectral absorption and constitution. J. chem. Physics **11**, 263 (1943).

SHEPPARD, S. E., R. H. LAMBERT and D. SWINEHART: The adsorption of gelatin to silver bromide. J. chem. Physics **13**, 372 (1945).
SHOCKLEY, W., J. H. HOLLOMON, R. MAURER and F. SEITZ: Imperfections in nearly perfect crystals. New York: Wiley & Sons; London: Chapman & Hall 1952.
SKERLAK, T.: Adsorption des Pseudoisocyanin-N-N'-diäthylchlorids an Glimmer. Kolloid-Z. **95**, 265 (1941).
SKLAR, A. L.: Energy levels and color of polymethine dyes. J. chem. Physics **10**, 521 (1942).
SPENCE, J., and B. H. CARROLL: Desensitization by sensitizing dyes. J. physic. Chem. **52**, 1090 (1948).
TAMURA, M., and S. TUTIHASI: The mechanism of desensitization by dyes. Lecture of the Roy. photogr. Soc. Centenary. London 1953.
TUTIHASI, S.: Reciprocity law failure in desensitizid emulsions. J. opt. Soc. America **45**, 15 (1955).
VANSELOW, W., R. F. QUIRK et B. H. CARROLL: Influence de l'oxygène et de l'humidité sur la désensibilisation des émulsions photographiques. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951. P. 125. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)
VENKATARAMAN, K.: The chemistry of synthetic dyes. New York: Academic Press 1952.
WEST, W.: Correlations between photographic and photoconductance sensitivity of silver halides. MITCHELL, J. W.: Fundamental mechanisms of photographic sensitivity, p. 99. London: Butterworth's Sci. Publ. 1951.
—, and B. H. CARROLL: Photoconductivity in photographic systems. I. Dye-sensitization of photoconductivity. J. chem. Physics **15**, 529 (1947).
— — Photoconductivity in photographic systems. II. Some applications to the phenomena of supersensitization, desensitization and the Becquerel effect. J. chem. Physics **15**, 539 (1947).
— — Energy transfer in the photosensitization of silver halide photographic emulsions: Optical sensitization, supersensitization and antisensitization. J. chem. Physics **19**, 417 (1951).
— — and D. H. WHITCOMB: The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. J. physic. Chem. **56**, 1054 (1952).
— — — Some effects of gelatin on the adsorption of sensitizing dyes on silver halide grain surfaces. J. photographic **1**, 145 (1953).
— — — The adsorption of dyes to microcrystals of silver halide. Ann. New York Acad. Sci. **58**, 893 (1954).
WOLFF, H.: Das latente photographische Bild. Seine Entstehung im Lichte der neueren Forschung. Fortschr. chem. Forsch. **2**, 375 (1952).
WOOD, H. W.: Réactions entre un dérivée de la gélatine et les sensibilisateurs optiques. Colloq. sur la sensibilité des cristaux et des émulsions photographiques. Paris 1951 P. 110. (Editions de la Rev. Opt. théor. instrument. Paris 1953.)
ZANKER, V.: Quantitative Absorptions- und Emissionsmessungen am Acridinorangekation bei Normal- und Tieftemperatur im organischen Lösungsmittel und ihr Beitrag zur Deutung des metachromatischen Fluoreszenzproblems. Z. physik. Chem. **200**, 250 (1952).
ZÜND, E.: Fehler-Erscheinungen bei der Fabrikation photographischer Schichten. Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **49**, 25 (1954).
ZWICKY, H.: Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen. Chimia **9**, 37 (1955).

(Abgeschlossen im Mai 1955.)

Privatdozent Dr. HANS WOLFF, Heidelberg,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Plöck 55.

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 3, S. 603—656 (1955).

Forschungsrichtungen in der Chemie des Germaniums.

Von

EKKEHARD GASTINGER.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 603
II. Die chemischen Eigenschaften des Germaniums und seine Stellung im Periodischen System der Elemente 607
III. Die physikalischen Eigenschaften des Germaniums 610
IV. Vorkommen und Geochemie des Germaniums 612
V. Gewinnung und Reinigung des Germaniums 615
VI. Anorganische Verbindungen des Germaniums 617
VII. Organische Verbindungen des Germaniums. 630
VIII. Elektrochemie des Germaniums 635
IX. Analytische Chemie des Germaniums 636
X. Germanium als Komponente in metallischen Zwei- und Mehrstoffsystemen 641
Literatur 643

I. Einleitung.

1872 sagte MENDELEJEFF die Eigenschaften des „Ekasiliciums" und seiner Verbindungen voraus. 1885 entdeckte WEISBACH das Mineral *Argyrodit*, bei dessen Analyse WINKLER 1886 das *Germanium* fand. Er erkannte es sofort als das von MENDELEJEFF vorausgesagte „Ekasilicium". Die überraschend gute Übereinstimmung der vorhergesagten mit den tatsächlich gefundenen Eigenschaften des Germaniums machten die Entdeckung WINKLERs zu einem wissenschaftlichen Ereignis von großer Tragweite, denn gerade das „Ekasilicium" war von MENDELEJEFF als Prüfstein für die Leistungsfähigkeit seines Periodischen Systems der Elemente hingestellt worden. Damit hatte das Germanium sofort bei seiner Entdeckung eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Naturwissenschaften gespielt.

In der Folgezeit wurde die Erforschung des Germaniums fast unmöglich gemacht, weil das Argyroditvorkommen äußerst klein und bald erschöpft war. Andere germaniumhaltige Mineralien, die später gefunden wurden, machten wegen ihrer Seltenheit die Frage nach der Beschaffung von Germanium nicht leichter. Erst 1920 entdeckte SCHNEIDERHÖHN in den Beständen der Tsumeb-Mine in *Otavi* in Südwestafrika ein neues Mineral, den *Germanit*, der dort häufiger vorkommt und rund 8% Germanium enthält. Fast um dieselbe Zeit wies BUCHANAN

darauf hin, daß Germanium aus Rohzinkoxyd der in den Staaten Missouri und Wisconsin gefundenen Zinkblenden gewonnen werden kann. Damit war die stoffliche Grundlage für eine ausgedehnte Germaniumforschung gegeben. Sie wurde in Amerika seit 1921 hauptsächlich von L. M. DENNIS und ab 1928 in Deutschland von R. SCHWARZ betrieben. Die Tätigkeit dieser Forscher erstreckte sich auf die Herstellung und Beschreibung anorganischer und organischer Verbindungen des Germaniums sowie auf vergleichende systematische Studien. Praktisches Interesse hatten das Germanium und seine Verbindungen zunächst nicht. In den Jahren nach 1937 schien die chemische Germaniumforschung eher etwas zurückzugehen. Dann aber traten Ereignisse ein, die das Germanium plötzlich in den Vordergrund des wissenschaftlichen und technischen Interesses rückten.

Die neuere Entwicklung der Hochfrequenztechnik dehnte sich immer mehr auf das Gebiet kürzester Wellen aus. Dabei stellte sich heraus, daß Vakuumröhren wegen der Eigenkapazität und Induktivität der Elektroden nur bis zu Wellenlängen von einigen Dezimetern verwendbar sind. Man griff mit Erfolg auf die Kristalldetektoren zurück. Im Verlaufe der Untersuchungen erwies sich Germanium als ausgezeichnetes Material zur Herstellung von Kristallgleichrichtern. 1948 kamen aus den Laboratorien der BELL-Gesellschaft in Amerika die ersten Nachrichten über die Entdeckung des Kristallverstärkers, des *Transistors*. Ein weiterer entscheidender Schritt war die Herstellung von Kristallen mit sog. „*p*—*n*-Übergängen", wodurch der Sitz der Gleichrichtung von der *Oberfläche* in das *Innere* des Kristalls verlegt wurde. Damit war der Aufbau spitzenloser Kristallgleichrichter und Verstärker möglich geworden. Germaniumkristalle zeigen bei geeigneter Anordnung eine ausgesprochene Photoleitfähigkeit und können zum Aufbau von Phototransistoren verwendet werden, die sehr empfindliche, ohne Vakuum arbeitende Photozellen darstellen. Die Physik und Technik der Halbleiter ist in rascher Entwicklung begriffen, deren Einfluß auf die Hochfrequenztechnik und Elektrotechnik noch nicht abzusehen ist. Die Produktion von Germaniumdetektoren wird heute schon auf 8 Millionen jährlich geschätzt.

Die tieferen Gründe, warum gerade Germanium eine so große Rolle bei der neueren Entwicklung der Halbleiterphysik spielte, sind folgende: 1931 gab WILSON die Grundlage zu einer quantitativen Theorie der homöopolaren Halbleiter durch Veröffentlichung seines „Bändermodells". Auf der Suche nach technisch verwertbaren Halbleitern wandte man sich zunächst den Halbmetallen der IV. Hauptgruppe des Periodischen Systems zu. Diese ermöglichten infolge ihres einfachen Aufbaues die Anwendung der Theorie von WILSON und damit eine quantitative Erklärung der physikalischen Beobachtung. Umgekehrt wurde die praktische

Forschung in fruchtbringender Weise durch eine schon vorhandene Theorie geleitet. Als homöopolare Halbleiter kamen zunächst *Silicium* und *Germanium* in Frage, nachdem schon 1915 BENEDICKS festgestellt hatte, daß Germanium ähnlich wie Silicium Gleichrichterwirkung besitzt. Das Germanium zeigt sich aber dem Silicium zunächst überlegen: Es besitzt eine höhere Elektronenbeweglichkeit und ist vor allem technologisch leichter zu behandeln: Es ist einfacher zu reinigen als Silicium, nicht zuletzt deshalb, weil es ein bei 600 bis 700° C im Wasserstoffstrom reduzierbares Oxyd bildet. Ferner ist der Schmelzpunkt des Germaniums niedriger als der des Siliciums (Ge: 959° C; Si: 1440° C). Es kann in Graphitgefäßen — im Gegensatz zu Silicium — geschmolzen werden, da es keine Carbide bildet. So kommt es, daß fast alle neueren Erkenntnisse über die homöopolaren Halbleiter besonders am Germanium gesammelt wurden. Die diesbezüglichen Arbeiten stammen in erster Linie von den amerikanischen Forschern LARK-HOROVITZ, SHOCKLEY und BARDEEN.

Die elektrischen Eigenschaften eines homöopolaren Halbleiters können durch geringste Mengen bestimmter Verunreinigungen in erheblichem Maße beeinflußt werden. So steigt die elektrische Leitfähigkeit von Germanium auf das Doppelte, wenn man zu 10^8 Teilen Germanium 1 Teil Antimon hinzufügt (*249*); die Leitfähigkeit von Silicium vergrößert sich mit dem Faktor 10^3, wenn man 1 Atom Bor zu 10^5 Atomen Silicium hinzugibt (*165*). Die moderne Halbleiterphysik erfordert Germanium, welches 1 Fremdatom auf 10^{12} Atome Germanium enthält, dessen Gehalt also

99,9999999999% Ge

beträgt. Es wird also eine Reinheit verlangt, welche die für Atomgewichtsbestimmungen notwendige Reinheit von Stoffen um ein Vielfaches übertrifft. Das Problem, *technische* Mengen eines Stoffes von solcher Reinheit herzustellen, wurde erstmalig beim Germanium gelöst: 1952 gelang es PFANN, eine völlig neue Reinigungsmethode zu entwickeln, das *Zonenschmelzverfahren*, welches grundsätzlich auf alle aus einer Schmelze kristallisierbaren Körper anwendbar ist. Damit ergeben sich völlig neue Gesichtspunkte für die Chemie. Auf die große Bedeutung so ergiebiger Reinigungsverfahren für die moderne naturwissenschaftliche Forschung kann nicht genug hingewiesen werden (*292*).

Die physikalische und technische Bedeutung des Germaniums brachte nicht nur ein außerordentlich starkes Anwachsen der physikalischen, sondern auch der chemischen Erforschung des Germaniums mit sich. Die starke Nachfrage nach diesem Element erforderte ausgedehnte geochemische Untersuchungen zur Erschließung neuer Fundorte. Neue Gewinnungsmethoden mußten entwickelt werden. Die hochgetriebenen

Reinigungsverfahren bedurften andererseits wieder ebenso verfeinerter Analysenmethoden. Daher war es neben der präparativen Chemie besonders die analytische Chemie und hier wieder die Spurensuche, die durch die moderne Entwicklung besonders angeregt wurde. Ebenso wurden besonders die Metall-Legierungen mit Germanium untersucht. Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, wie Gleichgewichtsmessungen, Bestimmung thermochemischer Werte usw. liegen noch nicht sehr zahlreich vor. Noch viel spärlicher sind die Ergebnisse der physiologisch-chemischen Erforschung des Germaniums. Allgemein kann gesagt werden, daß es immer wieder die Mittelstellung dieses Elementes im Periodischen System ist, welche zu vergleichenden Studien Anreiz gibt und Germanium für die chemische Forschung so wertvoll macht (*252*).

Praktisch das gesamte gewonnene Germanium wird heute für die Herstellung von Halbleitern verbraucht, obwohl das Element für diesen Verwendungszweck nicht zu unterschätzende Nachteile hat: Die Breite der sog. „verbotenen Zone" beträgt bei Germanium 0,75 eV, dagegen beim Silicium 1,12 eV. Das heißt, Silicium wird erst bei höherer Temperatur eigenleitend als Germanium. Man könnte also aus Silicium Detektoren und Transistoren herstellen, deren elektrische Eigenschaften sich weniger mit der Temperatur ändern, als es bei der Verwendung von Germanium der Fall ist. In jüngster Zeit war man mit Erfolg bemüht, die technologischen Schwierigkeiten, die der Verwendung von Silicium bisher entgegenstanden, zu überwinden und Germanium durch Silicium zu ersetzen. Auch die besonders durch die Arbeiten von WELKER (*304*) bekanntgewordenen $A^{III}B^{V}$-Verbindungen (aus den Elementen der III. und V. Hauptgruppe), wie z. B. Indiumantimonid InSb, zeigen interessante Halbleitereigenschaften und können vielleicht in Zukunft praktische Bedeutung erlangen.

Abschließend seien noch einige andere Verwendungsmöglichkeiten von Germanium und seinen Verbindungen genannt:

Magnesiumgermanate können als fluorescierende Substanzen für Leuchtröhren dienen (*178*).

Gläser, in denen ein Teil des Siliciumdioxydes durch Germaniumdioxyd ersetzt ist, zeigen höheren Brechungsindex und größere Durchlässigkeit für Infrarot, was für gewisse optische Zwecke von Bedeutung sein kann.

Der Einfluß von Germaniumzusätzen auf die Eigenschaften von Legierungen ist noch nicht vollständig erforscht, doch ergeben sich vielleicht auch hier noch bemerkenswerte neue Verwendungsmöglichkeiten. Gold-Germaniumlegierungen könnten wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes als Goldlot und in der Zahnheilkunde Verwendung finden.

Gewisse Duraluminlegierungen gewinnen durch geringe Germaniumzusätze an Festigkeit (*179*).

Die hohe Beständigkeit des Germaniums gegen Säuren und Basen macht das Element als Werkstoff für den chemischen Apparatebau interessant.

Durch Erzeugung von Germaniumfilmen auf dünnen Silberschichten können Widerstände von 1000 Ω bis zu mehreren Megohm hergestellt werden, die sich durch einen extrem guten Temperaturkoeffizienten (0,0001/1° C) auszeichnen.

Der vorliegende Bericht soll einen Überblick über die Forschungsrichtungen *in der Chemie* des Germaniums vermitteln. Auf eine vollständige Aufzählung der Literaturstellen wird verzichtet, es werden nur besonders bedeutungsvolle Arbeiten herangezogen. Nicht behandelt werden Fragen der Kristall- und Molekülstruktur sowie die wenigen biochemischen Untersuchungen über die Germaniumverbindungen.

An den im Text erwähnten, an anderer Stelle noch nicht veröffentlichten experimentellen Untersuchungen waren beteiligt: Fräulein JACQUELINE HERMANN, sowie die Herren PAUL OPITZ und ALEXANDER VASSILIEFF. Professor H. W. KOHLSCHÜTTER-Darmstadt hat die Abfassung dieses Berichtes durch viele wertvolle Ratschläge außerordentlich gefördert, wofür ich an dieser Stelle besonders danken möchte.

II. Die chemischen Eigenschaften des Germaniums und seine Stellung im Periodischen System der Elemente.

Germanium ist in trockener und feuchter Luft sehr beständig. In Form kompakter Stücke beginnt es sich erst bei Rotglut mit Oxyd zu überziehen. Dagegen verwandelt sich Germaniumpulver beim Glühen lebhaft zu Oxyd, aber selbst in Sauerstoffatmosphäre ist die Umsetzung nicht vollständig. Schwefel und Halogene verbinden sich bei gelindem Erhitzen leicht mit Germanium.

Wasser, Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure sind bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung. Beim Erhitzen dagegen wird Germanium von konzentrierter Schwefelsäure etwas angegriffen, von Salpetersäure und Königswasser gelöst. 50%ige Natronlauge wirkt selbst bei 90° C nicht ein. In Wasserstoffperoxyd löst sich Germanium unter vorhergehender Oxydbildung. Ein anderes Lösungsmittel ist ein Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure. Auflösung findet offenbar immer dann statt, wenn zuerst oberflächlich Oxyd gebildet wird; das Oxyd geht dann in Lösung (*142*), (*73*).

Für Wasserstoff zeigt Germanium kein ausgesprochenes Lösungsvermögen (*116*).

Die chemischen Eigenschaften des Germaniums werden durch die ausgesprochene Mittelstellung im Periodischen System der Elemente

bestimmt, die Germanium am Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen zwischen Silicium und Zinn einnimmt. So kommt es, daß sich Germanium gleichzeitig wie Silicium und wie Zinn verhalten kann. Ein kennzeichnendes Beispiel ist Germanium(IV)-oxyd: Es kann wie SiO_2 im Quarztyp und wie SnO_2 im Rutiltyp kristallisieren. Nach dem Schmelzen erstarrt es glasig wie SiO_2. Es wird wie SnO_2 beim Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert; die Reduktion führt zu GeO und weiter zum Element.

Germanium kristallisiert wie Silicium und graues Zinn im Diamanttypus. Kohlenstoff ist ein ausgesprochenes Nichtmetall, Silicium und Germanium sind typische Halbmetalle, Zinn und Blei echte Metalle. Nur Zinn bildet als graues Zinn eine Modifikation mit den Eigenschaften eines Halbmetalles; als solches ist es ein Halbleiter.

Wie Kohlenstoff und Silicium ist das Germanium elektropositiven und elektronegativen Elementen gegenüber vierwertig. Es bildet, wie Silicium, mit Wasserstoff leicht flüchtige Hydride. Den Chalkogeniden und Halogeniden gegenüber kann sich Germanium als IV-wertiges, aber auch als II-wertiges Element verhalten. Der Charakter der Verbindungen des II-wertigen Germaniums ist eher mit dem Charakter der Verbindungen des II-wertigen Zinns vergleichbar. Jene sind nicht so beständig wie diese, doch beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Siliciums. Die Verbindungen des II-wertigen Germaniums disproportionieren leicht wie die Verbindungen des II-wertigen Siliciums, z. B.

$$2\,GeCl_2 \rightleftharpoons Ge + GeCl_4 \quad (31).$$

Germanium(II)-jodid hat mehr polaren Charakter und steht somit den salzartigen Halogeniden der IV. Gruppe nahe. Dagegen ist $GeCl_2$ und $GeBr_2$ mehr den unpolaren Tetrahalogeniden $GeCl_4$ und $GeBr_4$ ähnlich. Im Verhalten der Halogenide des II-wertigen Germaniums wird also die Mittelstellung des Elementes gut sichtbar.

Die Verbindungen des II-wertigen Germaniums sind, wie die Verbindungen des II-wertigen Zinns, sehr starke Reduktionsmittel; Germanium geht leicht in den IV-wertigen Zustand über.

IV-wertiges Germanium bildet kaum richtige binäre Salze, abgesehen von $Ge(SO_4)_2$, dagegen ausgesprochen homöopolare Verbindungen wie Hydride und Tetrahalogenide. Letztere verhalten sich wie Säurehalogenide. Sie werden von Wasser vollkommen hydrolytisch gespalten. Analog zu SiF_4 bildet GeF_4 mit Wasser die Komplexe Säure $H_2[GeF_6]$. Flüssigem Ammoniak gegenüber reagiert $GeCl_4$ als homöopolares Säurechlorid, nicht als salzartige Verbindung. Durch Ammonolyse entsteht das Imid $Ge(NH)_2$ und kein Ammoniakat (*263*).

Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt beim Übergang von Elementen mit niederer Ordnungszahl zu Elementen mit höherer

Ordnungszahl die Tendenz zur Säurebildung ab, die Tendenz zur Basenbildung zu; bei einem und demselben Element ist die Tendenz zur Säurebildung in der höheren Wertigkeitsstufe des Elementes größer als in der niederen Wertigkeitsstufe. Dieser allgemeinen Erfahrung entsprechen in der IV. Gruppe des Periodensystems folgende Tatsachen:

Kohlenstoff und Silicium sind ausgesprochene Säurebildner, auch das IV-wertige Germanium.

Die Tendenz zur Säurebildung ist bei II-wertigem Germanium geringer als bei IV-wertigem Germanium.

IV-wertiges Zinn ist vorwiegend Säurebildner, II-wertiges Zinn ist amphoter.

Als Säureanhydrid bildet Germanium(IV)-oxyd Germanate, die mit den entsprechenden Silikaten isomorph sind, was leicht aus der ähnlichen Gitterkonstante von Germanium und Silicium zu erklären ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Gitterkonstanten in* Å (*46*).

c (Diamant)	Si	Ge	Sn
3,56	5,42	5,65	6,46

Wie Kieselsäure vermag Germaniumsäure mit Wolfram- und Molybdänsäure Heteropolysäuren zu bilden, die den entsprechenden Siliciumverbindungen analog sind. Durch die Fähigkeit zur Bildung von Sulfosalzen gleichen die Germaniumsulfide wieder den Zinnsulfiden. Ebenso wie Silicium und Zinn bildet Germanium leicht die entsprechenden organischen Verbindungen.

Die Tendenz, durch direkte Verbindung der gleichen Atome Ketten zu bilden, nimmt vom Kohlenstoff über das Silicium zum Germanium ab, um beim Zinn völlig zu verschwinden. Nach SKINNER (*274*) ist die Bindungsenergie, berechnet aus Spektraldaten für die Si—Si-Bindung 51,3 kcal, für die Ge—Ge-Bindung 34 kcal. Man kennt Kohlenwasserstoffe mit sehr langen geraden Ketten, dagegen von den Silanen als höchstes Homologes nur Hexasilan Si_6H_{14}; von Germanium ist nur das Trigerman Ge_3H_8 mit Sicherheit bekannt.

Die Affinität zu Sauerstoff ist das beherrschende Prinzip in der Siliciumchemie, dagegen nicht in der Chemie des Kohlenstoffs und des Germaniums; vgl. dazu die Bildungswärmen der entsprechenden Dioxyde (Tabelle 2).

Tabelle 2. *Bildungsenthalpien (—ΔH) in kcal/Mol der Dioxyde der Elemente der IV. Hauptgruppe* (*181*).

C (bezogen auf Diamant)	Si	Ge	Sn	Pb
94,1	208,3	160,0	138,0	65,0

Säuert man eine Silikatlösung an, so wird Kieselsäure in Freiheit gesetzt, die — je nach den Versuchsbedingungen — zunächst in Lösung bleibt. Erst nach einiger Zeit tritt Ausflockung ein. Beim Ansäuern von Germanatlösungen fällt sofort pulveriges Germaniumdioxyd aus. Die Gitterbildung erfolgt sehr schnell, es bilden sich keine Hydrate.

Germanium(IV)-oxyd bildet in Wasser kolloidale und echte Lösungen, die Germanationen enthalten. In salzsauren Lösungen stellt sich ein hydrolytisches Gleichgewicht ein:

$$GeO_2 + 4\,HCl \rightleftharpoons GeCl_4 + 2\,H_2O.$$

Aus solchen Lösungen kann man das leicht flüchtige Germanium(IV)-chlorid abdestillieren, was für die präparative und analytische Chemie von größter Wichtigkeit ist (s. die Kap. V und IX). In dieser Beziehung gleicht das Germanium dem Arsen.

Nach ZINTL und KAISER (*308*) kann Germanium wie Zinn und Blei in flüssigem Ammoniak Polyanionen bilden.

Die Mittelstellung des Germaniums drückt sich auch in seinem Verhalten als Legierungskomponente aus. Zum Beispiel sind Silicium und Blei weder im festen noch im flüssigen Zustande mischbar. Germanium und Blei mischen sich in der Schmelze; beim Erkalten scheidet sich das Germanium wieder aus. Zinn und Blei dagegen sind sowohl im flüssigen, wie im festen Zustande mischbar.

Germanium steht am Übergang von den Halbmetallen zu den Metallen. Der Vergleich der Verbindungen des Germaniums einerseits, des Siliciums andererseits, mit anderen Halbmetallen läßt interessante Schlüsse auf das Verhalten der Halbmetalle untereinander zu (*166*): Haben die Verbindungspartner nichtmetallischen Charakter, so sind die entstehenden Verbindungen valenzmäßig zusammengesetzt und beständig. Je metallischer der Charakter der Verbindungspartner wird, desto unbeständiger werden die Verbindungen; sie sind dann auch nicht mehr valenzmäßig aufgebaut. Silicium und Germanium bilden mit Stickstoff farblose Nitride von der Formel Si_3N_4 und Ge_3N_4; die Phosphide SiP und GeP sind farbig und haben nichtmetallischen Charakter (GeP mehr als SiP), entsprechend dem mehr metallischen Germanium. Mit Arsen bilden sich stöchiometrisch zusammengesetzte Arsenide $SiAs_2$, SiAs, $GeAs_2$ und GeAs, aber die Arsenide des Germaniums haben breite Homogenitätsbereiche. Mit Wismut erfolgt keine Verbindungsbildung mehr: Silicium und Wismut sind selbst in flüssigem Zustande nicht mehr mischbar, das System Germanium—Wismut bildet ein Eutektikum.

III. Die physikalischen Eigenschaften des Germaniums.

Germanium ist ein silberweißes, glänzendes, sehr sprödes Halbmetall, ähnlich dem Silicium; wie dieses bildet Germanium im kristallisierten Zustande ein Diamantgitter. Nach neueren Messungen von STRAUMANIS

und AKA (*280*) mit Hilfe der asymmetrischen Methode beträgt die Gitterkonstante bei 25° C: 5,65748 Å. Daraus berechnet sich die Dichte bei 25° C zu 5,3234 ± 0,0025 g/cm³ und das Atomgewicht zu 72,593 ± 0,037, in Übereinstimmung mit dem jetzt gültigen chemischen Atomgewicht von 72,60. HERMAN und CALLAWAY (*128*) klärten die Elektronenstruktur von Germanium auf.

Germanium bildet auch eine amorphe Form. Da das Beobachtungsmaterial darüber noch sehr spärlich ist, können keine genauen Aussagen gemacht werden. Man erhält das Element in amorpher Form durch Kondensation des Dampfes auf gekühlten Flächen, z. B. von Steinsalz. Strukturuntersuchungen stammen von FÜRST, GLOCKER und RICHTER (*98*), (*231*), sowie von HENDUS (*127*). NITKA (*208*) stellte durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an Germanium fest, daß in einem Temperaturgebiet von 20 bis 1110° abs. keine allotropen Umwandlungen stattfinden.

Eine Neubestimmung des Schmelzpunktes durch KUBASCHEWSKI und Mitarbeiter (*180*) ergab 959° C und eine Schmelzwärme von 7,3 ± 0,25 kcal/g-Atom.

Der Dampfdruck von geschmolzenem Germanium wurde von SEARCY (*239*) zwischen den Temperaturen 1510 und 1882° C nach der Effusionsmethode von KNUDSEN gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Freien Energie des Verdampfungsvorganges von flüssigem Germanium kann durch die Gleichung

$$\Delta F = 87490 + 2{,}00\,T \ln T - 45{,}5\,T \quad (T = \text{abs. Temp.})$$

ausgedrückt werden. Die Sublimationswärme bei 289,15° abs. beträgt 84,0 ± 1,5 kcal/g-Atom.

HONIG (*134*) studierte den Verdampfungsvorgang der Elemente der IV. Hauptgruppe mit Hilfe des Massenspektrographen und fand, daß Germanium nicht nur in Form von Atomen oder Ionen, sondern auch in Aggregaten mit bis zu 7 Atomen verdampft. In einer neueren Arbeit bestimmte derselbe Forscher die Sublimationswärme von Ge_1 zu 89 ± 2 kcal/Mol und die Verdampfungswärme bei 1400° abs. zu 79 ± 2 kcal. Für Ge_2 fand er den Wert 83 ± 3 kcal/Mol, für Ge_3 81 kcal/Mol und für Ge_4 70 kcal/Mol (*135*).

Nach Messungen von KLEMM und Mitarbeitern (*169*) zieht sich Germanium beim Schmelzen zusammen. Die Kontraktion unmittelbar beim Schmelzpunkt beträgt 5,5%. Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Germanium wurde nach der Tropfenmethode zu 600 dyn/cm bestimmt (*161*).

Über den Mechanismus der Stromleitung in Germanium und anderen homöopolaren Halbleitern sind in letzter Zeit viele zusammenfassende Darstellungen erschienen. Eine einfache Einführung gibt

TRENDELENBURG (*292*). Eine eingehendere Darstellung findet sich bei HEYWANG und HENKER (*129*), sowie bei MADELUNG (*194*), KITTEL (*165*), die gründlichste bei SPENKE (*276*).

Zum Abschluß sind in der Tabelle 3 die wichtigsten physikalischen Konstanten des Germaniums zusammengestellt.

Tabelle 3. *Physikalische Konstanten des Germaniums.*

Atomgewicht	72,60	(*280*)
Isotope		
Massenzahl 70 (20,4%), 72 (27,4%), 73 (7,8%), 74 (36,6%)., 76 (7,8%)		(*113*)
Brechungsindex	4,068—4,143	(*32*)
Härte (nach MOSH)	6,25	(*196*)
Dichte (bei 25° C)	5,32	(*280*)
Spezifisches Volumen (bei 25° C)	0,188	
Schmelzpunkt	959° C	(*180*)
Siedepunkt	2700° C (?)	(*205*)
Latente Schmelzwärme	7,3 kcal/g-Atom	(*180*)
Latente Verdampfungswärme	79 kcal/Mol (?)	(*135*)
Spezifische Wärme bei 25° C	0,086 cal/g	(*163*)
Spezifische Leitfähigkeit	60 Ωcm	(*186*)

IV. Vorkommen und Geochemie des Germaniums.

GOLDSCHMIDT und PETERS (*111*) haben an einer großen Zahl von Gesteinen und Mineralien Germaniumbestimmungen durchgeführt. Sie bedienten sich dazu einer verfeinerten spektralanalytischen Methode, die erlaubte, noch Gehalte von 0,0001% Germanium zu erkennen. In fast allen magmatischen und sedimentären Gesteinen und Mineralien konnte Germanium nachgewiesen werden. Germanium ist überwiegend chalkophil. Der chalkophile Charakter äußert sich besonders durch das Eintreten in die Sulfosalze des Arsens und des Zinns. Daher findet sich Germanium hauptsächlich in sulfidischen Mineralien. Auf das praktisch wichtige Vorkommen in Zinkblenden hat zuerst URBAIN (*295*) hingewiesen. Dieses Vorkommen hat zur Folge, daß sich Germanium in den Abfallprodukten der Industrien findet, die solche Sulfide verarbeiten. Das Vorkommen in den Zinkblenden ist für die Gewinnung von Germanium von größter Bedeutung.

Tabelle 4. *Ionenradien in* Å (*126*).

Ion	Werte nach	
	PAULING	GOLDSCHMIDT
Si^{4+}	0,41	0,39
Ti^{4+}	0,68	0,64
Ge^{4+}	0,53	0,44
Sn^{4+}	0,71	0,74

Aus der Ähnlichkeit der Ionenradien und Ionisierungsspannungen von Silicium und Germanium (s. die Tabelle 4 und 5) schloß GOLDSCHMIDT (*107*), daß es möglich sein müßte, die den Siliciumverbindungen analogen kristallisierten Germaniumverbindungen aufzubauen. Tatsächlich konnte er

durch Pulverreaktionen eine Reihe von Germanaten herstellen, z.B. Mg_2GeO_4, dessen Gitterkonstante nur um 2% größer war als die Gitterkonstanten von Mg_2SiO_4 oder Zn_2GeO_4: Struktur und Achsenverhältnis vom Zn_2GeO_4 entsprechen Zn_2SiO_4 genau. Auch in synthetischen Feldspaten konnte Silicium durch Germanium ersetzt werden (*112*).

Tabelle 5. *Ionisierungsspannungen in Elektronenvolt* (*185*).

	I	II	III	IV	V
C	11,27	24,8	47,9	64,5	342,0
Si	8,15	16,4	33,5	45,2	165,9
Ti	6,84	13,6	27,6	43,3	99,4
Ge	8,13	16,0	34,2	45,7	93,5
As	10,5	20	28,3	50,1	62,6
Sn	7,30	14,6	30,7	39,4	80,9
Pb	7,42	15,0	31,9	42,1	69,4

Die nahen kristallchemischen Beziehungen des Germaniums und des Siliciums, die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und die Tatsache, daß Germanium(IV)-oxyd im Quarztyp kristallisieren kann, machen es verständlich, daß Quarz und Silikate Germanium getarnt enthalten können. Deshalb schreibt GOLDSCHMIDT (*108*) dem Germanium ein gewisses lithophiles Verhalten zu. Auch in geochemischer Hinsicht steht das Germanium zwischen dem lithophilen Silicium und dem chalkophilen Zinn. Daneben sind einige Germaniumverbindungen nicht mit den entsprechenden Siliciumverbindungen, sondern mit den Verbindungen des Titans und des Zinns isomorph. Hier nimmt Germanium kristallchemisch eine Mittelstellung zwischen den Si^{4+}- und den größeren T^{4+}- und Sn^{4+}-Ionen ein (*109*).

Neuere geochemische Untersuchungen und zahlreiche Mineralanalysen haben die Anschauungen über die Geochemie des Germaniums nicht verändert.

Sehr wichtig war die Beobachtung GOLDSCHMIDTs (*110*), daß manche Steinkohlen beachtliche Mengen Germanium enthalten. Da GeO_2 in Wasser viel löslicher ist als SiO_2, wird es nach GOLDSCHMIDT durch das in den Silikaten enthaltene Wasser leichter ausgelaugt, an Kohle adsorbiert und so angereichert. Germanium scheint an die organische Substanz der Kohle gebunden zu sein, denn russische Forscher fanden, daß Germanium-haltige Kohlen um so reicher an Germanium sind, je geringer ihr Aschengehalt ist (*299*). Durch spektrographische Untersuchungen fand GOLDSCHMIDT in manchen Kohlensorten 0,001 bis 0,01% Germanium. In den Aschen der Steinkohlen steigt der Germaniumgehalt bis zu 0,01 bis 0,1%, manchmal bis 0,5%; er ist dort also höher als in den Kohlen. In besonders großen Mengen (0,01 bis 0,1%) findet es sich in

den Flugaschen und im Ruß der Schornsteine. Durch Verkokung der Kohlen gelangt Germanium in den Teer und in das Steinkohlenpech.

Schon GOLDSCHMIDT hat darauf hingewiesen, daß Kohlenasche und Flugstaube aus Industriefeuerungen als Grundlage für die Germaniumgewinnung dienen können. Zur Prüfung dieser Frage stellten MORGAN und DAVIES (*198*) systematische Untersuchungen an englischen Kohlen an. Sie wiesen darauf hin, daß infolge der Flüchtigkeit von GeO und GeS bei rund 700° C während der Aufarbeitung von Kohlen bei höheren Temperaturen und vor allem unter reduzierenden Bedingungen erhebliche Verluste entstehen können. Andererseits müßte aber durch eine entsprechende Arbeitsweise bei der Verbrennung bzw. Vergasung eine Anreicherung von Germanium in den Ablagerungen der Schornsteine und in den Flugstaubkammern stattfinden. Tatsächlich enthielten nach den Analysen von MORGAN und DAVIES die ursprünglichen Kohlen nur 0,003% Ge, dagegen der Flugstaub bis zu 1,4% Ge! Damit war die Möglichkeit der Germaniumgewinnung aus Kohlen bewiesen (s. Kap. V).

Nach den 30er Jahren sind aus allen Ländern zahlreiche und ausgedehnte Untersuchungen über den Germaniumgehalt der Kohlen bekanntgeworden, besonders aus Rußland (*268*) und Amerika (*123*), (*277*). Der Germaniumgehalt der Kohlen, selbst im gleichen Lager, ist sehr schwankend. Braunkohlen enthalten weniger Germanium als Steinkohlen. Aber auch unter diesen gibt es Sorten, deren Germaniumgehalt so gering ist, daß er selbst nach Anreicherung in der Asche nur die Größenordnung von 10^{-6}% erreicht, so z.B. in den Kohlen aus dem Ostrau-Karwiner Revier (Tschechoslowakei) (*269*).

Infolge der verhältnismäßig hohen Löslichkeit von GeO_2 in Wasser findet sich Germanium in vielen Quell- und Mineralwässern, worauf zuerst BARDET (*15*) hingewiesen hat. Seine Beobachtungen wurden durch zahlreiche spätere Untersuchungen bestätigt. Aus der Wasserlöslichkeit des GeO_2 folgt das Vorkommen von Germanium in Sedimenten und in den Pflanzen (*103*).

Nach NODDAK (*209*) kommt Germanium in der Erdrinde und in Meteoriten viel häufiger vor, als man zunächst annehmen konnte. Die Erdkruste enthält rund 4 bis 7 g Germanium pro Tonne (*2*).

Echte Germaniummineralien sind selten. Bekannt sind:

Argyrodit, $4\,Ag_2S \cdot GeS_2$, mit 7% Ge; wird heute nicht mehr gefunden.

Ultrabasit, $11\,Ag_2S \cdot 28\,PbS \cdot 3\,GeS \cdot 2\,Sb_2S_3$; wurde mit Argyrodit zusammen in Freiburg gefunden.

Canfieldit, $Ag_8(Ge, Sn)S_6$, ein Argyrodit, in dem ein Teil des Germaniums isomorph durch Zinn vertreten ist; kommt in Bolivien vor.

Germanit, ein Eisen-Kupfer-Thiogermanat, dessen Formel nicht feststeht; wird in Südwestafrika in größerer Menge gefunden und stellt zur Zeit mit 8 bis 9% Germanium das wichtigste Germaniumerz dar.

Renierit, ein komplexes Cu—Fe—Ge—As-Sulfid; wird neuerdings im Belgisch-Kongo gefunden und könnte durch seinen hohen Gehalt an Germanium (6,4 bis 7,8%) ein wichtiges Germaniumerz werden (*296*).

V. Gewinnung und Reinigung des Germaniums.

A. Gewinnung von Germanium.

Während die Weltproduktion an Germanium 1948 vielleicht nur 500 kg betrug, ist sie infolge der zunehmenden Bedeutung dieses Elementes im steten Ansteigen begriffen. Sie kann 1956 auf 20 t angewachsen sein (*212*). Als Grundlage für die .Germaniumproduktion dienen außer Germanit in Amerika Rohzinkoxyd (das aus den Zinkerzen der Staaten Missouri, Oklahoma und Kansas hergestellt wird), in England die Flugstaube und Kohlenaschen. Die Gewinnung aus den Zinkoxyden ist nur deswegen wirtschaftlich, weil der Verhüttungsprozeß der Zinkblenden so geführt werden kann, daß sich Germanium dabei anreichert. Zur Gewinnung eines Kilogramms Germanium sind immerhin 2,5 t Zinkerze notwendig. Dasselbe gilt auch von den Kohlen als Ausgangsstoff.

a) Gewinnung aus Zinkerzen (*212*). Die Zinkblenden werden in der üblichen Weise aufbereitet und von der Gangart getrennt. Die so erhaltenen Konzentrate mit bereits 0,01 bis 0,015% Ge werden zu Rohzinkoxyd abgeröstet. Dieses wird mit Natriumchlorid und Kohle gemischt und bei höherer Temperatur gesintert. Dabei verdampfen Germanium als flüchtige Verbindung (GeO), analog Cadmium und andere Begleitstoffe. Die Dämpfe werden nach der Methode der elektrostatischen Entstaubung niedergeschlagen und so gesammelt. Das gesinterte Zinkoxyd wird weiter in der bekannten Weise auf Zink aufgearbeitet.

Die Germanium-haltigen Staube werden in konzentrierter Salzsäure gelöst; daraus wird Germanium(IV)-chlorid abdestilliert. Infolge des schon erwähnten hydrolytischen Gleichgewichtes

$$GeCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 4\,HCl$$

muß die Säure in hoher Konzentration vorliegen (*64*). Man destilliert zweckmäßig im Chlorstrom, um das immer anwesende Arsen in fünfwertiger Form in der Lösung zurückzuhalten (*37*). Das heißt das Gleichgewicht

$$As^{5+} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons As^{3+} + Cl_2$$

muß durch einen entsprechenden Chlorüberschuß weitgehend nach links verschoben werden; andernfalls geht alles Arsen als $AsCl_3$ mit $GeCl_4$ über. Trotzdem ist es nicht möglich, auf diese Weise völlig Arsen-freies

Germanium(IV)-chlorid zu erhalten, denn es finden sich auch bei Chlorüberschuß immer geringe Mengen $AsCl_3$ in Lösung. Das ist einerseits in der zur Zurückdrängung der Hydrolyse erforderlichen hohen HCl-Konzentration begründet, andererseits werden bei der Destillationstemperatur schon beachtliche Mengen As^{5+}-Ionen reduziert.

Das zunächst erhaltene Rohchlorid wird durch Destillation in Fraktionierkolonnen gereinigt und mit kaltem Wasser hydrolysiert, Germaniumoxyd wird abfiltriert, getrocknet und im Wasserstoffstrom bei 650° C reduziert:

$$GeO_2 + 2\,H_2 \rightarrow Ge + 2\,H_2O.$$

Durch partielle Reduktion entsteht dabei nach

$$GeO_2 + H_2 \rightarrow GeO + H_2O$$

Germanium(II)-oxyd, welches bei ~700° C merklich flüchtig ist und zu Verlusten Anlaß geben kann, wenn man die Temperatur während der Reduktion über 650° C steigert. Sobald alles Oxyd zum Element reduziert ist, wird das Germaniumpulver in inerter Gasatmosphäre geschmolzen und zu kleinen Barren gegossen.

b) Gewinnung aus Kohlenaschen und Flugstauben (*224*). Die Staube und Aschen werden mit CaO, CuO, Na_2CO_3 und Kohlenpulver gemischt und geschmolzen. Es bildet sich in der Schlacke ein Regulus, der praktisch das gesamte Germanium enthält. Er wird in einer Lösung von $FeCl_3$ mit Chlor aufgelöst. Die Lösung wird mit H_2SO_4 und HCl bis zur HCl-Konzentration 7 normal versetzt. Aus dieser Lösung wird $GeCl_4$ abdestilliert. Das Destillat bildet zwei Schichten: Die obere Schicht besteht zum größten Teil aus Salzsäure (1 : 1) und enthält fast alles Arsen als $AsCl_3$. Die untere Schicht dagegen besteht aus Roh-Germaniumchlorid, welches noch viel $AsCl_3$ enthält. Das Rohchlorid des Germaniums wird über eine Fraktionierkolonne abdestilliert: Es enthält noch 10 bis 20‰ Arsen. Diese letzten Spuren werden durch Kochen am Rückfluß mit Cu-Spänen entfernt. Nach nochmaliger Destillation ist das Germanium(IV)-chlorid praktisch rein. Es wird hydrolysiert und wie beschrieben zum Element verarbeitet.

c) Gewinnung aus Germanit. Für die Darstellung des Germaniums aus Germanit und anderen sulfidischen Mineralien wurden eine Reihe von Methoden angegeben. GOLDSCHMIDT (*97*) schlägt vor, durch Erhitzen auf 400 bis 1200° C in neutraler, reduzierender oder schwefelhaltiger Atmosphäre aus den Mineralien GeO und GeS zu verflüchtigen. Nach JOHNSON, FOSTER und KRAUS (*150*) wird der Germanit erst im Stickstoffstrom auf 800° C erhitzt, um die Hauptmenge des Arsens zu entfernen; dann wird aus dem Rückstand durch Erhitzen auf 815° C im Ammoniakstrom GeS sublimiert. PATNODE und WORK (*216*) trennen $GeCl_4$ durch Erhitzen des Germanits im Chlorstrom ab. Nach KEIL (*162*)

wird das Mineral erst in einem Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 und konzentrierter HNO_3 aufgeschlossen; aus der Lösung sind $GeCl_4$ im Chlorstrom abdestilliert.

Die zweckmäßigste Methode stammt von SEBBA und PUGH (*243*): Das feinst gepulverte Mineral wird durch Erhitzen mit 50%iger Natronlauge aufgeschlossen und zur Trockne eingedampft. Nach Auslaugen mit heißem Wasser wird filtriert. Der Rückstand enthält CuS, FeS usw., das Filtrat die Thiosalze von Arsen und Germanium. Das Filtrat wird durch Zusatz von H_2SO_4 auf $p_H = 8$ gebracht, dann wird soviel HNO_3 zugesetzt, daß die Lösung 5% freie Säure enthält. Dabei fällt Arsen als As_2S_3 aus; es wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit NaOH auf $p_H = 3$ eingestellt und gekocht; jetzt fällt Natrium-Gallium-Arsenat aus. Nach Filtration wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und das ausgefällte GeO_2 abfiltriert. GeO_2 wird in konzentrierter HCl gelöst; aus der Lösung wird $GeCl_4$ abdestilliert.

B. Reinigung von Germanium.

Das durch die beschriebenen Verfahren gewonnene Germanium ist schon sehr rein. Für besondere Zwecke, z.B. Atomgewichtsbestimmungen, kann es über das Chlorid durch wiederholte Destillation noch weiter gereinigt werden, wie HÖNIGSSCHMID und WINTERSBERGER (*136*) zeigten. Aber die für die Herstellung von Halbleitern verlangte Reinheit kann auf chemischem Wege nicht erreicht werden. Dafür hat PFANN das *„Zonenschmelzverfahren"* entwickelt, welches auf einer kontinuierlichen, fraktionierten Kristallisation beruht (*292*), (*129*), (*285*), (*230*), (*217*), (*218*), (*300*). Das Zonenschmelzen ist um so wirksamer, je reiner der Ausgangsstoff ist. Daher muß das Germanium erst durch eine chemische Reinigung des Handelsproduktes nochmals gereinigt werden, wobei eine Reinheit von ungefähr 99,999% erreicht werden soll.

Die chemische Hochreinigung geschieht immer über das Germanium-(IV)-chlorid, und zwar entweder durch fraktionierte Destillation, oder durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff nach FISCHER (*86*), oder mit konzentrierter Salzsäure nach MORRISON, DORFMAN und COSGROVE (*200*). In nächster Zeit dürften die Verteilungsverfahren die Destillation zum Zwecke der Reinigung verdrängen, da sie einfacher auszuführen und wirksamer sind (*125*).

VI. Anorganische Verbindungen des Germaniums.

Von Germanium kennt man Hydride, Nitride, Chalkogenide und Halogenide. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, Germaniumcarbid, analog dem Siliciumcarbid SiC, herzustellen (*73*).

Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei JOHNSON (*148*), (*147*).

A. Hydride des Germaniums.

Es sind bekannt:

a) Gesättigte Hydride: Monogerman GeH_4 und dessen höhere Homologe: Digerman Ge_2H_6 und Trigerman Ge_3H_8.

b) Ungesättigte Hydride: Polygerman $(GeH_2)_x$ und Polygermin $(GeH)_x$.

Neuerdings wurden die Deuterogermane GeD_4, Ge_2D_6 und Ge_3D_8 beschrieben (*307*).

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist der Mechanismus der Bildung und besonders des thermischen Zerfalls der Germane noch nicht vollständig geklärt.

Monogerman GeH_4 (F: —164° C; Kp: —88,5° C) ist sehr beständig. Es kann durch folgende Methoden dargestellt werden:

1. Durch Zersetzung von Magnesiumgermanid mit verdünnter Salzsäure und Fraktionierung des Gasgemisches in einer STOCKschen Apparatur (*59*).

2. Nach PANETH durch Elektrolyse einer Lösung von GeO_2 in H_2SO_4 zwischen Bleielektroden (*214*).

3. Nach KRAUS und CARNEY (*174*): Magnesiumgermanid Mg_2Ge wird mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak behandelt. Dabei entstehen in guter Ausbeute Monogerman GeH_4 und höhere Germane, besonders Digerman Ge_2H_6. Durch Einleiten des Gasgemisches in eine Lösung von Natriummetall in flüssigem Ammoniak entstehen die Germanide $NaGeH_3$ und Na_2GeH_2; sie sind in flüssigem Ammoniak löslich; bei Zusatz von Ammoniumbromid liefern sie wieder Monogerman von 99,7%.

4. Nach SCHLESINGER (*84*) entsteht Monogerman durch Einwirkung von $LiAlH_4$ auf $GeCl_4$ in ätherischer Lösung:

$$GeCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow GeH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Monogerman zerfällt beim Erhitzen unter Bildung eines Germaniumspiegels (*204*). Die Kinetik des thermischen Zerfalles wurde von HOGNESS und JOHNSON (*132*) zwischen den Temperaturen 374 und 283° C studiert. Für die Zersetzungsgeschwindigkeit gilt

$$\frac{dp}{dt} = K \cdot p^{\frac{1}{2}},$$

wobei p der Partialdruck des Monogermans ist. Die Germaniumoberfläche wirkt katalytisch auf den Zerfall.

EMELÉUS und GARDNER (*79*) untersuchten die langsame Oxydation von Mono- (und Di-)german zwischen den Temperaturen von 160 und 183° C nach

$$GeH_4 + 2\,O_2 = GeO_2 + 2\,H_2O.$$

Der Druckabfall ist größer, als nach der Gleichung erwartet werden kann. Anscheinend wird ein Teil des Wassers von den Reaktionsprodukten zurückgehalten. Diese bilden einen weißen Belag an der Wand und beschleunigen den Oxydationsvorgang katalytisch.

Bei Messung der Molwärmen des Monogermans zwischen 10 und 185° abs. fanden CLUSIUS und FABER (*43*) drei Modifikationen des festen Monogermans, entsprechend den drei Anomalien der Molwärmenkurve. Da die Messungen unter 70° abs. nur unter bestimmter thermischer Vorbehandlung reproduzierbar waren, scheinen noch weitere unbekannte Umwandlungen möglich zu sein.

Polygermane:

Digerman Ge_2H_6 (F: —109° C; Kp: 29° C)

Trigerman Ge_3H_8 (F: —105,6° C; Kp: 110,5° C).

Die Existenz höherer Germane scheint nicht ausgeschlossen; sie ist jedoch noch nicht sichergestellt.

Polygermane entstehen durch Zersetzung von Magnesiumgermanid mit verdünnter Salzsäure in Wasserstoffatmosphäre (*59*) und können durch nachfolgende Fraktionierung getrennt werden. Auf ihre Bildung bei der Einwirkung einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak auf Mg_2Ge wurde schon hingewiesen (*174*). Polygermane verwandeln sich an der Luft zu festen Massen, die sich beim Erhitzen unter Bildung von Germaniumspiegeln zersetzen.

EMELÉUS und JELLINEK (*80*) untersuchten die Pyrolyse von Digerman; sie schlossen aus ihren Befunden, daß die Kinetik der Zersetzung zwischen den Temperaturen von 195 bis 222° C ähnlich der Kinetik der Zersetzung von Äthan oder Disilan ist. Die Reaktion ist scheinbar homogen und erster Ordnung. Es wird folgende, allerdings noch nicht völlig sicher gestellte Reaktionsfolge angenommen:

$$Ge_2H_6 \rightarrow 2\,GeH_3$$
$$GeH_3 + Ge_2H_6 \rightarrow GeH_4 + Ge_2H_5$$
$$Ge_2H_5 \rightarrow GeH_2 + GeH_3$$
$$GeH_2 \rightarrow Ge + H_2$$
$$2\,GeH_2 \rightarrow GeH_4 + Ge$$
$$n\,GeH_2 \rightarrow (GeH_2)_n.$$

Polygermene $(GeH_2)_x$:

Diese Verbindungen wurden von ROYEN und SCHWARZ (*236*), (*237*) hergestellt. Es sind gelbliche, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen; sie bilden sich durch Zersetzung von Calciumgermanid mit Salzsäure:

$$CaGe + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + GeH_2.$$

Mit Hydroxylgruppen und Halogenen reagieren Polygermene in stöchiometrisch nicht definierten Verhältnissen, was auf die Existenz kettenförmiger Polymere schließen läßt:

$$—(GeH_2)_x—$$

Am Kettenende können Wasserstoff oder Halogene angelagert werden:

$$H—(GeH_2)_x—Cl\,.$$

Polygermene sind ungesättigter Natur. Sie können Brom addieren:

$$—(GeH_2)— + 3\,Br_2 \rightarrow GeBr_4 + 2\,HBr\,.$$

Die Substitution von Halogen oder Hydroxyl führt schließlich zur Sprengung der Kette. Durch Behandeln von Polygermen mit Wasser bei 100° C unter Druck bilden sich orangerote Polyhydroxo-Verbindungen

$$(GeH)_x \xrightarrow{H_2O} \left(Ge\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right)_x.$$

Beim Erhitzen mit HCl entstehen schließlich Germane, Wasserstoff und elementares Germanium:

$$(GeH_2)_2 \xrightarrow{HCl} Ge + GeCl_4 + Ge_2H_6 + Ge_3H_8 + \cdots.$$

Beim Erhitzen mit konzentrierten Alkalien entsteht Natriumgermanit, Monogerman und Wasserstoff:

$$(GeH_2)_2 \rightarrow Na_2GeO_2 + H_2 + GeH_4\,.$$

Beim Erhitzen liefert Polygermen erst Wasserstoff und flüchtige Germaniumhydride. Bei 220° C tritt vollständige Zersetzung ein; als Rückstand bleibt Germanium.

Polygermine $(GeH)_x$:

DENNIS und SKOW (*71*) erhielten durch Zersetzen von Natriumgermanid mit Wasser einen dunkelbraunen Körper, für welchen sie die Formel $(GeH)_x$ vorschlagen. Die Struktur ist nicht bekannt. Beim Trocknen an der Luft zersetzt sich die Verbindung unter Explosion. Sie wirkt stark reduzierend und gibt mit Halogenen Germaniumhalogenide.

Substitutionsprodukte des Monogermans:

Durch Einwirkung von Monogerman auf eine Lösung von Natriummetall in flüssigem Ammoniak entsteht Natriumhydrogengermanid $NaGeH_3$ als ein fester weißer Körper, löslich in flüssigem Ammoniak, unlöslich in Äthylamin. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein nach:

$$2\,NaGeH_3 \rightarrow 2\,Na\,Ge + 3\,H_2\,.$$

$NaGeH_3$ kristallisiert aus seiner Lösung in flüssigem Ammoniak mit sechs Molekülen Kristallammoniak: $NaGeH_3 \cdot 6\,NH_3$. Die Verbindung kann stufenweise über $NaGeH_3 \cdot 4{,}5\,NH_3$ und $NaGeH_3 \cdot 2\,NH_3$ abgebaut werden.

Von den Halogenderivaten des Monogermans sind alle möglichen Mono-, Di- und Trihalogensubstitutionsprodukte bekannt. Die entsprechenden Jodverbindungen scheinen im reinen Zustande noch nicht isoliert worden zu sein.

Trichlorogerman, „Germaniumchloroform" $GeHCl_3$ (F: $-71°$ C; Kp: 75,2° C) und *Tribromogerman* $GeHBr_3$ werden am besten durch Anlagerung von HCl oder HBr an die entsprechenden Germaniumdihalogenide hergestellt:

$$GeCl_2 + HCl \rightarrow GeHCl_3 \quad (189)$$
$$GeBr_2 + HBr \rightarrow GeHBr_3 \quad (31).$$

Beim Erhitzen von Germanium im HCl-Strom entsteht ebenfalls $GeHCl_3$ (*306*); mit HBr entsteht neben $GeHBr_3$ auch $GeBr_4$ (*31*). $GeHCl_3$ und $GeHBr_3$ verhalten sich wie Verbindungen des zweiwertigen Germaniums: $GeHCl_3$ spaltet sich beim Erhitzen auf 175° C in $GeCl_2$ und HCl und gibt mit Wasser unter Hydrolyse orangefarbenes $Ge(OH)_2$ (*31*). Man kann $GeHCl_3$ zumindest formal als eine Anlagerungsverbindung von HCl an $GeCl_2$ auffassen; die Verbindung wirkt stark reduzierend (*29*). DELWAULLE und FRANCOIS (*55*), (*56*), (*57*), (*48*) versuchten, die Bindungsverhältnisse durch RAMAN-Spektren aufzuklären. Das Spektrum von reinem $GeHCl_3$ und von dem in Chloroform gelösten $GeHCl_3$ sind gleich. Dagegen ist das Spektrum von $GeHCl_3$ gelöst in Salzsäure gänzlich davon verschieden, so daß hier die Existenz eines $[GeCl_3]^-$-Ions angenommen werden kann. Es besteht ein wesentlicher Unterschied gegenüber $SiHCl_3$, das nur unpolare Bindungen enthält. $GeHCl_3$ ist merklich polar. DELWAULLE (*49*) hat, ebenfalls an Hand von RAMAN-Spektren, bewiesen, daß in Mischungen von $GeHCl_3$ und $GeHBr_3$ ein Austausch von Halogenatomen möglich ist: $GeHCl_2Br$ und $GeHClBr_2$ stehen miteinander im Gleichgewicht.

Die übrigen Halogenderivate des Monogermans entstehen aus GeH_4 durch Reaktion mit HCl bzw. HBr in Gegenwart von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ (*65*).

Halogenierte Germaniumhydride reagieren, wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, lebhaft mit NH_3. Wenn Ammoniak bei $-78°$ bis $-50°$ C auf $GeHCl_3$ einwirkt, so entsteht neben festen Reaktionsprodukten (NH_4Cl) auch GeH_4. Dabei reagiert das gesamte Chlor des $GeHCl_3$ mit NH_3 vielleicht nach

$$GeH_3Cl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl + GeH_2.$$

Das ungesättigte Germen disproportioniert weiter nach

$$3\,GeH_2 \rightarrow GeH_4 + 2\,GeH.$$

Der bei $-50°$ C verbleibende feste Rest enthält zweifellos ein Germaniumhydrid, denn er gibt beim Erhitzen einen Germaniumspiegel.

GeH_2Cl_2 gibt mit NH_3 ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt, in welchem elementares Germanium festgestellt werden konnte (*74*).

B. Germaniumnitride.

Bekannt sind die Nitride des vierwertigen und des zweiwertigen Germaniums: Ge_3N_4 und Ge_3N_2. Beide Körper sind gut erforscht.

Germanium(IV)-nitrid, Ge_3N_4, ist in reinem Zustande farblos (*146*); es hat Phenakitstruktur, also eine typische Silikatstruktur (*160*).

Ge_3N_4 kann nicht durch Erhitzen von Germanium im Stickstoffstrom, wohl aber im Ammoniakstrom bei 700° C erhalten werden. Man kann auch das Oxyd GeO_2 mit NH_3 umsetzen (*146*):

$$3\,Ge + 4\,NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6\,H_2$$
$$3\,GeO_2 + 4\,NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6\,H_2O.$$

Ein anderer Weg zur Darstellung von Ge_3N_4 ist von SCHWARZ und SCHENK (*263*) beschritten worden: $GeCl_4$ gibt mit flüssigem Ammoniak Germaniumimid $Ge(NH)_2$, ein weißes amorphes Pulver:

$$GeCl_4 + 6\,NH_3 \rightarrow Ge(NH)_2 + 4\,NH_4Cl.$$

Germaniumimid bildet beim Erhitzen in Stickstoffatmosphäre auf 150° C Germanam Ge_2N_3H:

$$2\,Ge(NH)_2 \rightarrow Ge_2N_3H + NH_3.$$

Germanam zerfällt beim Erhitzen über 300° C in NH_3 und Ge_3N_4:

$$3\,Ge_2N_3H \rightarrow 2\,Ge_3N_4 + NH_3.$$

Dieselbe Reaktionsfolge ist auch für Silicium bekannt, nur sind die entsprechenden Verbindungen temperaturbeständiger. Eine dem Siliciumtetramid $Si(NH_4)_4$ entsprechende Germaniumverbindung scheint nicht zu existieren.

Bei 900° C zerfällt Ge_3N_4 rasch in seine Komponenten; mit Wasserstoff reagiert Ge_3N_4 bei 700° C nach

$$Ge_3N_4 + 6\,H_2 \rightarrow 3\,Ge + 4\,NH_3.$$

Von HNO_3 oder H_2SO_4 wird Ge_3N_4 selbst bei den Siedetemperaturen nicht angegriffen, jedoch von Sauerstoff bei 800 bis 900° C leicht zu GeO_2 oxydiert. Chlor zersetzt das Nitrid bei 600 bis 700° C nach

$$Ge_3N_4 + 6\,Cl_2 \rightarrow 3\,GeCl_4 + 2\,N_2 \quad (146).$$

Germanium(II)-nitrid, Ge_3N_2, entsteht als braunes Pulver durch thermische Zersetzung von Germanoimid GeNH bei 200 bis 300° C (*154*):

$$3\,GeNH \rightarrow Ge_3N_2 + NH_3.$$

Ge_3N_2 wird leicht reduziert und hydrolysiert; es zerfällt bei 800° C schnell in seine Komponenten.

Germanoimid, GeNH, bildet sich als hellgelbes, in flüssigem Ammoniak unlösliches Pulver durch Ammonolyse von Germanium(II)-jodid GeJ_2 (*152*).

C. Germaniumchalkogenide.

a) Germaniumoxyde. Bekannt sind:

Germanium(IV)-oxyd GeO_2
Germanium(II)-oxyd GeO.

Germanium(IV)-oxyd, GeO_2, bildet zwei kristallisierte und eine amorphe Modifikation (*190*):

1. Rutiltyp:

Tetragonal; Dichte: 6,239; F: $1086 \pm 5°$ C; fast unlöslich in Wasser, HCl und HF; 5 n NaOH löst nur langsam bei 100° C.

2. Quarztyp:

Hexagonal; kristallisiert wie die Tieftemperaturmodifikation des Quarzes. Dichte: 4,228; F: $1116 \pm 4°$ C; 100 g Wasser lösen bei 25° C 0,435 g GeO_2; HF und HCl wirken lösend und bilden $H_2[GeF_6]$ bzw. $GeCl_4$; 5 n NaOH löst schnell bei 100° C.

3. Amorph-glasiges Oxyd:

Dichte: 3,637; kein definierter Schmelzpunkt; 100 g Wasser lösen bei 30° C 0,5184 g. Löst sich leicht in HF und HCl, ebenso in 5 n NaOH.

Die hexagonale „lösliche" Form des Germaniumoxydes wird am besten durch Hydrolyse von Germanium(IV)-halogeniden oder durch Ansäuern von Natriumgermanatlösungen dargestellt. Die entstehenden pulverigen Fällungen werden abfiltriert und getrocknet: GeO_2 ist ein mikrokristallines Pulver.

Eine vollständige Umwandlung der hexagonalen in die tetragonale Form wird erzielt, wenn man eine Lösung von Ammoniumfluorid zu GeO_2 hinzufügt, zur Trockne eindampft und mehrere Stunden auf 380° C erhitzt. Auch beim Erhitzen von GeO_2 auf 350° C mit Wasser unter Druck kann man in 4 bis 5 Tagen die Rutilmodifikation herstellen. Nach SCHWARZ und HASCHKE (*256*) wird die Umwandlung stark verzögert, wenn die Präparate sehr rein sind. Ammoniumfluorid wirkt als Mineralisator.

Germanium(IV)-oxyd kann zu einem klaren Glas geschmolzen werden (*66*), (*58*). Bei Entglasung entsteht wieder die hexagonale Form.

Wie SCHWARZ und HUF (*260*) zeigen konnten, sinkt die Löslichkeit bei verschieden hoch geglühten Proben mit steigender Glühtemperatur. Die Löslichkeit gleich vorbehandelter Präparate hängt von der Menge des Bodenkörpers ab. Es gilt die OSTWALDsche Bodenkörperregel. Die Lösung enthält GeO_2 molekular-dispers und kolloidal gelöst; die molekular-disperse Phase bildet sich über die kolloidale Lösung aus. Die Menge des echt gelösten Anteils hängt von der kolloidal gelösten Menge ab.

SCHWARZ und Mitarbeiter (*261*) konnten feststellen, daß GeO_2 keine definierten Hydrate bildet. Bei der Entwässerung von wasserhaltigem

GeO_2 wird das Wasser kontinuierlich abgegeben. Wie BRAUER und RENNER (*28*) gezeigt haben, existiert auch kein Hydrat $5\,GeO_2 \cdot H_2O$ bzw. $H_2Ge_5O_{11}$ (Pentagermaniumsäure), deren Existenz in festem Zustande manchmal behauptet wurde. LAUBENGAYER und BRANDT (*188*) fanden, daß man durch Fällen einer Lösung von Natrium-ortho-germanat, Na_2GeO_4, mit CO_2 oder durch Hydrolyse von Germaniumtetraäthyl, $Ge(C_2H_5)_4$, in alkoholischer Lösung mit einer berechneten Menge Wasser ein beständiges Gel herstellen kann, welches ein großes Adsorptionsvermögen besitzt.

Auf die Reduktion von GeO_2 mit Wasserstoff wurde schon im Kap. V hingewiesen.

Germaniumsäure und *Germanate:*

GeO_2 ist ein Säureanhydrid. Die Lösungen in Wasser reagieren sauer, sie enthalten Germaniumsäure. PUGH (*227*) fand durch potentiometrische Titration einer Lösung von Natriummetagermanat, Na_2GeO_3, mit Salzsäure, daß die Neutralisation in zwei Stufen verläuft:

$$H_2GeO_3 \rightleftharpoons H^{\cdot} + HGeO_3^{-}$$
$$HGeO_3 \rightleftharpoons H^{\cdot} + GeO_3^{2-}.$$

Die Germaniumsäure ist zweibasisch.

PUGH bestimmte folgende Dissoziationskonstanten:

$$K_1 = \frac{[H]^{\cdot}\,[HGeO_3]^{-}}{[H_2GeO_3]} = 2{,}6 \times 10^{-9}$$
$$K_2 = \frac{[H]^{\cdot}\,[GeO_3]^{2-}}{[H\,Ge\,O_3]} = 1{,}9 \times 10^{-13}.$$

Der Ionenzustand von alkalischen Lösungen des GeO_2 ist nicht völlig sicher bekannt. SCHWARZ und HUF (*260*) glauben annehmen zu können, daß bei $p_H = 8{,}4$ bis 8,8 $(Ge_5O_{11})^{2-}$-Ionen vorliegen.

Durch Sintern bzw. Schmelzen von GeO_2 mit stärker basischen Metalloxyden bilden sich Meta- und Orthogermanate. Das Schmelzdiagramm des Systems GeO_2—LiO_2 wurde von SCHWARZ (*253*) aufgestellt; dabei wurden die Verbindungen Li_4GeO_4 und Li_2GeO_3 erkannt. Im System Na_2O—GeO_2 bzw. K_2O—GeO_2 fanden SCHWARZ und HEINRICH (*257*) folgende Verbindungen: Na_2GeO_3, Na_2GeO_5, und $Na_2Ge_4O_9$ bzw. K_2GeO_5 und $K_2Ge_4O_9$. Nach PUGH (*226*) kann Kaliummetagermanat K_2GeO_3 nicht durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 mit GeO_2 dargestellt werden. Hier verhält sich Germanium wie Silicium:

$$K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,K_2SiO_3 + CO_2.$$

Li_2GeO_3 bildet kein Hydrat. Dagegen fanden SCHWARZ und HEINRICH die Hydrate $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ und $Na_2GeO_3 \cdot 6\,H_2O$. K_2GeO_3 kann aus wäßriger Lösung nicht auskristallisiert werden.

Silbermetagermanat Ag_2GeO_3 fällt aus, wenn man Lösungen von Natriummetagermanat mit Silbernitrat versetzt (*226*). Wäßrige Lösungen von GeO_2 geben mit $Ca(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ hochdisperse Gele, mit $Ba(OH)_2$ scheidet sich $BaGeO_3$ zum Teil kristallinisch ab (*203*).

Magnesiumorthogermanat Mg_2GeO_4 fällt als weißer, amorpher Körper aus, wenn man Lösungen von GeO_2 in Anwesenheit von Ammoniak mit NH_4^+-Ionen versetzt (*202*). Lösungen von Na_2GeO_3 geben mit Aluminiumchlorid amorphe Fällungen von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\ GeO_2 \cdot x\ H_2O$ (*267*).

Durch Hydrolyse von Metagermanaten Me_2GeO_3 konnten Nowotny und Wittmann (*211*) Alkaligermanate vom Typ $MeH_3Ge_2O_4$, sowie das Rubidiumgermanat $Rb_2Ge_4O_9$ herstellen.

Ein Natriumgermanit Na_2GeO_2 wird bei der Reaktion von NaOH mit Polygermen $(CH_2)_x$ gebildet (*237*).

Nach Schwarz und Giese (*264*) kann man aus Alkaligermanatlösungen durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd Germanatperoxydhydrate herstellen: $K_2Ge_2O_5 \cdot 2\ H_2O_2 \cdot 2\ H_2O$, $Na_2GeO_3 \cdot 2\ H_2O_2 \cdot 2\ H_2O$ und $Na_2GeO_5 \cdot 2\ H_2O_2 \cdot 2\ H_2O$. Diese Verbindungen sind Additionen von H_2O_2 an Germanate.

Lösungen, die Germanationen enthalten, geben mit Molybdän- und Wolframsäure achtbasische Heteropolysäuren, die den entsprechenden Siliciumverbindungen analog sind: $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$ und $H_8[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 28\ H_2O$. Sie sind leicht kristallisiert zu erhalten (*265*). Diese Komplexverbindungen wurden besonders von Brukl und Hahn (*34*), (*35*), (*36*) und von Tchakirian und Souchay (*290*) studiert. Iwanow-Emin hat eine Heteropolysäure von der Formel $H_8[Ge(Mo_2O_7)(V_2O_5)]H_2O$ beschrieben (*138*).

Die Löslichkeit von Germanium(IV)-oxyd in heißem Wasser steigt stark an, wenn man Polyalkohole (Glycerin, Mannit usw.) zusetzt. Diese Lösungen enthalten nach Tchakirian (*286*), (*288*) Komplexsäuren, die stärker sind als Germaniumsäure. Auch mit anderen organischen Säuren, wie Oxalsäure (*16*) und Weinsäure (*298*), wurde Komplexbildung festgestellt.

Germanium(II)-oxyd:

Germanium(II)-oxyd entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von GeO_2 und Ge im Stickstoffstrom bei 850° C (*58*):

$$GeO_2 + Ge \rightarrow 2\ GeO\,.$$

Einfacher ist es, Germanium in einem CO_2-Strom bei 800 bis 900° C zu erhitzen und GeO an gekühlten Flächen niederzuschlagen (*99*):

$$Ge + CO_2 \rightarrow GeO + CO\,.$$

GeO ist bei 700° C schon merklich flüchtig und zerfällt beim Erhitzen über 600° C. Den Nachweis der Instabilität von GeO erbrachten HOCK und JOHNSTON (*130*) durch röntgenographische Untersuchung des Systems GeO_2—Ge bei hohen Temperaturen. Wird GeO in der Dampfphase durch rasche Kondensation in feiner Verteilung niedergeschlagen, so ist es hellgelb und amorph (*38*).

Das Gleichgewicht

$$Ge + GeO_2 \rightleftharpoons 2\,GeO$$

untersuchten JOLLY und LATIMER (*157*) mit der Effusionsmethode nach KNUDSEN. Das Auftreten von GeO wurde zur Erklärung der Oxydation von Germanium im Sauerstoff herangezogen, worüber BERNSTEIN und CUBICCIOTI (*21*) kinetische Untersuchungen anstellten. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Germanium(II)-oxydes bestimmt.

Ein wasserhaltiges Germanium(II)-oxyd entsteht durch Reduktion einer salzsauren Lösung von GeO_2 mit H_3PO_2 und Fällung mit Ammoniak unter völligem Luftausschluß (*62*), oder durch Hydrolyse von Trichlormonogerman $GeHCl_3$ (*119*). Die entstehenden Fällungen sind gelb bis rot; ihre Farbe hängt vom Wassergehalt und von der Teilchengröße, also von den Versuchsbedingungen ab (*83*). Beim Erhitzen wird Wasser kontinuierlich abgegeben; es erfolgt der Übergang zu schwarzbraunem GeO (*62*). GeO hat saure Eigenschaften, es ist in heißer Natronlauge, nicht aber in Wasser löslich (*119*).

b) Germaniumsulfide. Bekannt sind: Germanium(IV)-sulfid GeS_2 und Germanium(II)-sulfid GeS.

Germanium(IV)-sulfid GeS_2:

Die Verbindung fällt quantitativ als amorpher, weißer Niederschlag aus stark sauren Lösungen von GeO_2 mit Schwefelwasserstoff (*58*). Eine hohe H^+-Ionenkonzentration ist notwendig, um das Gleichgewicht

$$GeO_2 + 4\,H^+ \rightleftharpoons Ge^{4+} + 2\,H_2O$$

so weit nach rechts zu verschieben, daß die Konzentration der Ge^{4+}-Ionen ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des Germanium(IV)-sulfides zu erreichen.

Durch Sublimieren von GeS in Schwefeldampf kann man GeS_2 auf trocknem Wege in kristallisierter Form herstellen (*228*). GeS_2 schmilzt bei 800° C, ist in Wasser kaum löslich, sehr leicht löslich dagegen in Ammoniak und Ammonsulfid unter Bildung von Thiogermanaten:

$$GeS_2 + S^{2+} \rightarrow [GeS_3]^{2-}.$$

Aus Thiogermanatlösungen konnten SCHWARZ und GIESE (*264*) die Thiopyrogermanate $Na_6Ge_2S_7 \cdot 9\,H_2O$ und $K_2Ge_2S_7 \cdot 9\,H_2O$ abscheiden. Mit heißem Wasser tritt Hydrolyse ein, durch Erhitzen mit konzentrierter HNO_3 wird GeS_2 in Oxyd verwandelt.

Mit flüssigem Ammoniak bildet GeS_2 Germaniumimid (*156*):

$$GeS_2 + 6\,NH_3 \rightarrow Ge(NH)_2 + 2\,(NH_4)_2S\,.$$

Mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak reagiert GeS_2 unter Bildung von elementarem Germanium:

$$GeS_2 + 4\,Na \rightarrow Na_2S + Ge\,.$$

Germanium(II)-sulfid GeS:

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von GeO_2 in einem Gemisch von H_2 und H_2S bei 700° C (*228*), am einfachsten durch Erhitzen von Germanium im H_2S-Strom bei 700 bis 900° C hergestellt (*100*):

$$Ge + H_2S \rightarrow GeS + H_2\,.$$

Das durch die Reaktion gebildete GeS, welches bei Temperaturen um 600° C schon merklich flüchtig ist, kann aus der Gasphase auf gekühlten Flächen in Form grauschwarzer, metallisch glänzender Kristalle niedergeschlagen werden. Dabei ist es zweckmäßig, die H_2S-Konzentration durch Verdünnen mit einem inerten Gas niedrig zu halten, sonst kommt es zu Schwefelabscheidungen am Kühler.

Amorphes GeS entsteht bei der Fällung von $GeCl_2$-haltigen Lösungen mit H_2S (*62*).

GeS reagiert nicht mit flüssigem Ammoniak, wohl aber mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak (*156*):

$$GeS + 2\,Na \rightarrow Na_2S + Ge\,.$$

c) Germaniumselenide. *Germanium(IV)-selenid* $GeSe_2$ und *Germanium(II)-selenid* GeSe werden nach IWANOW-EMIN (*139*) durch Fällung einer salzsauren Lösung von GeO_2 mit Selenwasserstoff oder durch Synthese aus den Elementen bei 500° C erhalten.

$GeSe_2$ ist gelb, GeSe ist schwarzbraun. Beide Selenide sind in Alkalien löslich; HNO_3 oxydiert sie zu GeO_2.

Durch Sättigen einer alkalischen Lösung von GeO_2 mit Selenwasserstoff konnten nach Zusatz von Aceton die den Thiogermanaten analogen Selenogermanate $Na_6Ge_2Se_7 \cdot 9\,H_2O$ und $K_6Ge_2Se_7 \cdot 9\,H_2O$ abgeschieden werden.

D. Germaniumhalogenide.

Sowohl vom vierwertigen wie vom zweiwertigen Germanium sind alle möglichen Halogenide bekannt. Fast alle Verbindungen sind verhältnismäßig gut erforscht, ausgenommen Germanium(II)-fluorid GeF_2.

a) Germaniumfluoride. *Germanium(IV)-fluorid* GeF_4 ist ein farbloses Gas, welches am besten durch thermische Zersetzung von $BaGeF_6$ bei 700° C hergestellt wird (*67*):

$$BaGeF_6 \rightarrow BaF_2 + GeF_4\,.$$

Nach EMELÉUS und WOOLF (*81*) bildet sich GeF_4 bei der Einwirkung von BrF_3 auf GeO_2. Wie ferner SCHUMB und BRECK (*250*), (*251*) zeigten, reagiert GeF_4 bei Temperaturen von 200 bis 600° C mit $AlCl_3$, $MgCl_2$ und $FeCl_3$ unter Bildung von $GeCl_4$ und den entsprechenden Metallfluoriden.

Germanium(IV)-fluorid wird von Wasser wie SiF_4 leicht aufgenommen. Dabei entsteht Germaniumfluorwasserstoffsäure $H_2[GeF_6]$:

$$3\,GeF_4 + 2\,H_2O \rightarrow GeO_2 + 2\,H_2[GeF_6]\,.$$

Die Säure ist in freiem Zustand nicht bekannt; bekannt sind aber Salze, wie z.B. K_2GeF_6, Na_2GeF_6 und $BaGeF_6$. DENNIS und STANESLOW (*72*) haben eine Reihe weiterer Salze hergestellt und identifiziert, z.B. $(NH_4)_2GeF_6$, $(NH_2OH)_2H_2GeF_6$, $(NH_4)_2H_2GeF_6$, $(C_6H_3)NH_2 \cdot H_2GeF_6$.

b) Germaniumchloride. Es sind bekannt: Germanium(IV)-chlorid $GeCl_4$ und Germanium(II)-chlorid $GeCl_2$; außerdem wurden in letzter Zeit ein Germanium-monochlorid $(GeCl)_x$ und ein Digermaniumhexachlorid Ge_2Cl_6 beschrieben. *Germanium(IV)-chlorid* $GeCl_4$ (F: —51,8° C; Kp: 84° C) ist die wichtigste Germaniumverbindung besonders für die Gewinnung und chemische Reinigung des Germaniums. Es dient als Ausgangsstoff für die Synthese organischer Germaniumverbindungen und spielt eine bedeutende Rolle in der analytischen Chemie des Germaniums (s. Kap. VII und IX).

Zur Darstellung von $GeCl_4$ wird Germanium im Chlorstrom verbrannt:

$$Ge + 2\,Cl_2 \rightarrow GeCl_4\,.$$

Ein sehr reines Chlorid erhält man durch Destillation aus einer Lösung von GeO_2 in konzentrierter Salzsäure im HCl-Strom (*95*). Auf die Bedeutung des dieser Methode zugrunde liegenden Hydrolysengleichgewichtes wurde schon hingewiesen.

Mit Essigsäureanhydrid gibt $GeCl_4$ durch Solvolyse Germanium(IV)-acetat $Ge(OAc)_4$ (*245*). Durch Erhitzen im Bombenrohr mit SO_3 auf 160° C entsteht Germanium(IV)-sulfat $Ge(SO_4)_2$ (*261*). Diese Verbindung bildet sich auch durch Reaktion von $GeCl_4$ mit einer Lösung von SO_3 in SO_2Cl_2 (*122*).

$GeCl_4$ in Benzol gelöst gibt mit AgNCO Germanium(IV)-isocyanat $Ge(NCO)_4$. Daneben entsteht auch Germaniumcyanat $Ge(OCN)_4$ (*191*), (*93*). Mit Germanium-isocyanat führte ANDERSON (*8*) interessante Reaktionen durch, die z.B. zur Bildung anderer Isocyanate dienen können:

$$3\,Ge(NCO)_4 + 4\,SbF_3 \rightarrow GeF_4 + 4\,Sb(NCO)_3\,.$$

Bei der Elektrolyse einer Lösung von $GeCl_4$ in 6 n HCl wandert Germanium zur Anode, daher kann man die Bildung eines $[GeCl_6]^{2-}$-Ions annehmen. Diese Chlorogermaniumsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, man kennt aber Caesiumchlorogermanat $Cs_2[GeCl_6]$, welches aus stark salzsauren Lösungen von $GeCl_4$ mit CsCl fällbar ist (*187*).

Durch Erhitzen der Dämpfe von $GeCl_4$ mit Sauerstoff bildet sich Ge_2OCl_6, mit $GeHCl_3$ und Ag_2O entsteht $GeOCl_2$. Beide Körper sind farblose Flüssigkeiten (*261*), (*258*).

Germanium(II)-chlorid $GeCl_2$ entsteht durch Überleiten von $GeCl_4$-Dämpfen über erhitztes Germanium:

$$GeCl_4 + Ge \rightarrow 2\,GeCl_2 \quad (68).$$

Es stellt eine braune Masse dar. Beim Erhitzen disproportioniert es (*63*).

In jüngster Zeit gelang es SCHWARZ und BARONETZKI, durch Erhitzen von Dämpfen des $GeCl_4$ mit Wasserstoff im Abschreckrohr zwei neue Chloride darzustellen: Germaniummonochlorid $(GeCl)_x$ und Digermaniumhexachlorid Ge_2Cl_6 (*254*).

c) Germaniumbromide. *Germanium(IV)-bromid* $GeBr_4$ bildet weiße, glänzende Kristalle. Es wird am besten durch Reaktion von Germanium mit Brom oder von Germanium(IV)-oxyd mit Bromwasserstoff erhalten (*30*), (*18*).

Germanium(II)-bromid $GeBr_2$ bildet farblose Kristalle. Zu deren Darstellung erhitzt man Germanium im HBr-Strom bei 400° C. Es bildet sich ein Gemisch von $GeHBr_3$ und $GeBr_4$, welches mit Zn reduziert wird. Man kann auch die Dissoziation von Germanobromoform ausnützen. Durch Abpumpen von HBr wird das Gleichgewicht

$$GeHBr_3 \rightleftharpoons GeBr_2 + HBr$$

nach rechts verschoben. $GeBr_2$ wird ausgefroren (*31*).

d) Germaniumjodide. *Germanium(IV)-jodid* GeJ_4 bildet orangefarbene bis gelbe Kristalle. Die Darstellung erfolgt am besten durch Elementarsynthese bei 560° 1 (*60*). Möglich ist auch die Reaktion von GeO_2 mit Jodwasserstoff:

$$GeO_2 + 4\,HJ \rightarrow GeJ_4 + 2\,H_2O \quad (96).$$

Germanium(II)-jodid GeJ_2 wird am besten durch Reaktion von Germanium(II)-sulfid GeS mit Jodwasserstoff erhalten (*90*):

$$GeS + 2\,HJ \rightarrow GeJ_2 + H_2S.$$

Das Gleichgewicht $2\,GeJ_{(f)} \rightleftharpoons Ge_{(f)} + GeJ_{4\,(g)}$ wurde in letzter Zeit von JOLLY und LATIMER genauer untersucht (*158*).

e) Gemischte Halogenide des Germaniums. Gemischte Halogenide des Germaniums, z. B. $GeCl_3Br$, entstehen durch gegenseitige Umsetzung von $GeCl_4$ und $GeBr_4$ mit $AlCl_3$ als Katalysator. Dieses Gebiet wurde besonders von ANDERSON bearbeitet (*92*), (*91*), (*9*), (*12*). Durch Fluorierung mit SbF_3 in Gegenwart von $SbCl_5$ als Katalysator erhielten BOOTH und MORRIS (*26*) Chlorofluoride wie $GeFCl_3$, GeF_2Cl_2 und $GeFCl_3$.

DELWAULLE und FRANÇOIS untersuchten mit Hilfe von RAMAN-Spektren die gemischten Halogenide, die sich im Gleichgewicht der Mischungen von $GeCl_4$ und $GeBr_4$ befinden (*54*), (*50*), (*51*). Analog entstehen auch Chlorojodide und aus Mischungen von $GeCl_4$, $GeBr_4$ und GeJ_4 gemischte Halogenide wie $GeClBr_2J$ und $GeCl_2BrJ$ (*53*), (*52*).

f) Anlagerungsverbindungen der Germaniumhalogenide. Germaniumhalogenide lagern leicht andere Moleküle an. Solche Verbindungen entstehen besonders aus $GeCl_4$ und Aminen und organischen Basen (*291*), (*293*).

Gleichgewichtsstudien im System $GeCl_4$ mit aliphatischen und aromatischen Äthern wurden von SISLER und Mitarbeitern ausgeführt (*271*), (*270*), (*273*).

Auch $GeBr_4$ und GeJ_4 geben Anlagerungskomplexe mit Aminen (*155*), ebenso die Halogenide des zweiwertigen Germaniums. Man kennt z.B. $GeJ_2 \cdot 2(CH_3)NH_2$ und die Doppelsalze $(H_2PO_2)_2 \cdot GeBr_2$ und 3 Ge $(H_2PO_2)_2 \cdot GeBr_2$ (*82*).

$GeCl_4$ gibt mit $AsCl_3$ keine Additionsverbindung und kein azeotropes Gemisch. Beide Verbindungen können durch fraktionierte Destillation getrennt werden (*272*), (*242*). Mit flüssigem Schwefeldioxyd bildet $GeCl_4$ ebenfalls keine Additionsverbindung (*25*).

VII. Organische Verbindungen des Germaniums.

Die Chemie der organischen Germaniumverbindungen weist gegenüber der Chemie der siliciumorganischen Verbindungen keine Besonderheiten auf. Man kann die organischen Germaniumverbindungen im allgemeinen folgendermaßen einteilen:

A. Alkyl- und Arylderivate der Germaniumhydride: R_4Ge, $R_3Ge—GeR_3$ usw.

B. Derivate der halogenierten Germaniumhydride: R_nGeX_{4-n} (X = Halogen).

C. Substituierte Germaniumoxyde $(R_3Ge)_2O$.

D. Germanole und ihre Substitutionsprodukte: $R_2Ge(OH)_2$.

E. Ester der Germaniumsäure: $Ge(OR)_4$.

F. Organische Germanium—Stickstoff-Verbindungen.

Unsere Kenntnis der organischen Germaniumverbindungen wurde in neuerer Zeit besonders durch die Arbeiten von O. H. JOHNSON, CH. KRAUS, E. G. ROCHOW und H. H. ANDERSON gefördert. Eine zusammenfassende Darstellung der organischen Derivate der Germaniumhydride wurde von JOHNSON (*147*) gegeben.

A. Methoden zur Darstellung organischer Germaniumverbindungen.

Es sind im Prinzip folgende Synthesen möglich:

1. Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen:

a) Umsatz von $GeCl_4$ mit Zinkdialkylen (*61*), z.B.

$$GeCl_4 + 2\,Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow 2\,ZnCl_2 + (C_2H_5)_4Ge.$$

An Stelle von Zinkdiäthyl kann z.B. Quecksilberdiphenyl treten:

$$Hg(C_6H_5)_2 + GeCl_4 \rightarrow C_6H_5GeCl_3 + C_6H_5HgCl \quad (213).$$

b) Synthesen nach GRIGNARD (*176*), (*199*).

c) Synthesen mit Lithium-organischen Verbindungen (*153*), (*151*).

2. Synthesen nach WURTZ oder FITTIG (*283*), z.B. die Darstellung von Tetraphenylgermanium nach

$$GeCl_4 + 4\,C_6H_5Br + 8\,Na \rightarrow (C_6H_5)_4Ge + 4\,NaCl + 4\,NaBr.$$

3. Direkte Synthesen nach ROCHOW (*232*) durch Einwirkung von Methylchlorid auf elementares Germanium mit Kupfer als Katalysator, analog der Darstellung Silicium-organischer Verbindungen. Nach dieser Methode können Dialkyl- und Diarylhalogermaniumchloride dargestellt werden, z.B. R_3GeCl usw. Propylchlorid gibt Isopropylgermaniumtrichlorid $(C_3H_6)GeCl_3$ (*234*).

B. Derivate des Monogermans.

Triphenylgerman $(C_6H_5)_3GeH$ entsteht durch Behandeln von Triphenylnatriumgermanid mit Wasser (*176*) oder durch Ammonolyse von Triphenyllithiumgermanid $(C_6H_5)_3GeLi$. Aus Monochlortricyclohexylgerman erhielten JOHNSON und NEBERGALL (*153*) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid Tricyclohexalgerman:

$$4\,(C_6H_{11})_3GeCl + LiAlH_4 \rightarrow 4(C_6H_{11})_3GeH + LiCl + AlCl_3.$$

Nach derselben Arbeitsweise stellten JOHNSON und HARRIS (*151*) Diphenylmonogerman $(C_6H_5)_2GeH_2$ dar.

Trisubstitutionsprodukte des Monogermans R_3GeH reagieren leicht mit Lösungen von Natriummetall in flüssigem Ammoniak:

$$2\,(C_6H_5)_3GeH + 2\,Na \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3GeNa + H_2.$$

Derivate des Monogermans, in denen alle vier Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt sind, können leicht mittels Synthesen nach GRIGNARD oder mit Lithium-organischen Verbindungen dargestellt werden. Sie sind sehr beständig. KRAUS und FLOOD (*175*) z.B. erhielten Tetraäthylgermanium durch Umsatz von Magnesiumäthylbromid mit Germaniumtetrabromid. Tetramethylgermanium

$(CH_3)_4Ge$ kann durch HBr in Gegenwart von $AlBr_3$ bromiert werden (*70*):

$$(CH_3)_4Ge + HBr \xrightarrow{AlBr_3} (CH_3)_3GeBr + CH_4.$$

Tetraphenylgermanium wurde von KRAUS und FOSTER (*176*) durch eine GRIGNARDsche Synthese aus $GeBr_4$ hergestellt. Die Verbindung reagiert mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Triphenylnatriumgermanid $(C_6H_5)_3GeNa$.

C. Substituierte Polygermane.

Die Herstellung dieser Verbindungen ist im allgemeinen etwas schwieriger als die Herstellung der Derivate des Monogermans.

Hexaphenyldigerman $(C_6H_5)_3Ge{-}Ge(C_6H_5)_3$ kann durch eine Synthese nach WURTZ durch Erhitzen von Bromphenylgerman mit Phenyllithium und Natrium in Xylol (*199*) oder aus Triphenylgerman mit Phenyllithium (*151*) erhalten werden.

KRAUS und BROWN (*172*), (*173*) stellten Oktaphenyltrigerman $(C_6H_5)_3Ge{-}Ge(C_6H_5)_2{-}Ge(C_6H_5)_3$ durch Reaktion von Triphenylnatriumgermanid mit Dichlordiphenylgerman in Benzol her:

$$2\,(C_6H_5)_3GeNa + (C_6H_5)_2GeCl_2 \rightarrow 2\,NaCl + (C_6H_5)_8Ge_3.$$

Durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Tetraphenylgerman entsteht Triphenylnatriumgermanid:

$$(C_6H_5)_4Ge + Na \rightarrow (C_6H_5)_3GeNa + NaNH_2 + C_6H_5 \quad (176).$$

Aus Triphenylnatriumgermanid, gelöst in flüssigem Ammoniak, entsteht durch Oxydation ein Natriumgermanolat:

$$2\,(C_6H_5)_3GeNa + O_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_3GeONa.$$

Durch Einwirkung von Lithiummetall auf Hexaäthyldigerman $(C_2H_5)_3GeGe(C_2H_5)_3$ entsteht Triäthyllithiumgermanid, aus dem sich durch Ammonolyse in flüssigem Ammoniak Triäthylgerman bildet (*175*):

$$(C_2H_5)_3GeLi + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeH + LiNH_3 \quad (173).$$

D. Derivate der halogenierten Germaniumhydride.

Nach DENNIS und PATNODE (*70*) bildet Germaniumtetramethyl mit HBr Monobromtrimethylgermanium:

$$(CH_3)_4Ge + HBr \rightarrow (CH_3)_3GeBr + CH_4.$$

Dieses kann mit Wasser hydrolysiert werden zu Trimethylgermanol:

$$(CH_3)_3BeBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3GeOH + HBr.$$

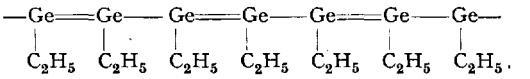
Nach KRAUS und FLOOD (*175*) gibt Monofluortriäthylgerman mit Lithium in Äthylamin Hexaäthyldigerman $(C_2H_5)_3GeGe(C_2H_5)_3$:

$$2\,(C_2H_5)_3GeF + 2\,Li \rightarrow 2\,LiF + (C_2H_5)_3Ge{-}Ge(C_2H_5)_3.$$

Hydrolysiert man Monobromtriäthylgerman mit KOH, so erhält man Triäthylgermaniumoxyd $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ (*175*).

Nach der Rochowschen Synthese (*232*) entsteht Dichlordimethylgerman und Trichlormethylgerman, wenn Methylchlorid auf elementares Germanium bei 320° C mit Cu als Katalysator einwirkt.

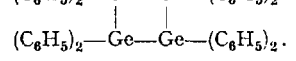
Morgan und Drew (*199*) erhielten Bromtriphenylgerman durch Reaktion von $GeBr_4$ mit C_6H_5MgBr. Man kann auch Tetraphenylgerman bromieren (*172*), (*176*), (*213*). Erhitzt man Tetraphenylgerman mit $GeCl_4$ im geschlossenen Rohr auf 210 bis 290° C, so entsteht Trichlorphenylgerman $C_6H_5GeCl_3$. Durch Reduktion dieser Verbindung mit Kaliummetall erhielten Schwarz und Schmeisser (*266*) einen interessanten Körper, der vielleicht folgende Konstitution hat:



Substitutionsprodukte halogenierter Germaniumwasserstoffe können zur Synthese organischer Verbindungen des zweiwertigen Germaniums dienen. Kraus und Brown (*173*) reduzierten Dichlordiphenylgerman mit Natrium durch Kochen in Xylol:

$$(C_6H_5)_2GeCl_2 + 2\,Na \rightarrow (C_6H_5)_2Ge + 2\,NaCl\,.$$

Wie Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, ist diese Verbindung tetramer. Vielleicht liegt hier ein Derivat des Cyclotetragermans vor:



Trichlorogerman kann Olefine addieren:

$$RCH{=}CH_2 + GeHCl_3 \rightarrow RCH_2 \cdot CH_2GeCl_3\,.$$

Die Reaktion wird durch Peroxyde katalytisch beschleunigt (*88*) und ist analog der Reaktion der Olefine mit halogenierten Silanen zu Alkylsilanen.

E. Substituierte Germaniumoxyde.

Kraus und Flood (*175*) erhielten durch Hydrolyse von Triäthylgermaniumbromid mit Kalilauge $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$. Diese Verbindung reagiert leicht mit Lithiummetall in Äthylamin nach

$$[(C_2H_5)_3Ge]_2O + 2\,Li \rightarrow (C_2H_5)_3GeLi + (C_2H_5)_3GeOLi\,.$$

Morgan und Drew (*199*) stellten Triphenylgermaniumoxyd durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Triphenylgermaniumbromid mit $AgNO_3$ dar. Dieselbe Verbindung erhielten Kraus und Wooster (*177*) durch Hydrolyse von Triphenylgermaniumamid

$$2\,(C_2H_5)_3GeNH_2 + H_2O \rightarrow [(C_2H\,)_3Ge]_2O + 2\,NH_3\,.$$

ROCHOW (*233*) untersuchte Dimethylgermaniumoxyd und verglich es mit den analogen Siliciumverbindungen. Dabei ergab sich, daß Methylsilicone durch Hydrolyse der entsprechenden Chlorsilane erhalten werden können. Die entsprechenden Germaniumverbindungen verhalten sich vollkommen verschieden. Wenn Dimethylgermaniumdichlorid mit Ammoniaklösung hydrolysiert wird, so bleibt beim Abdampfen nur NH_4Cl zurück. Es stellt sich das Gleichgewicht

$$(CH_3)_2GeCl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2Ge(OH)_2 + 2\,HCl$$

ein, welches es unmöglich macht, Dimethylgermaniumoxyd analog den entsprechenden Siliciumverbindungen darzustellen. Man muß vielmehr erst die Sulfide, z.B. $[(CH_3)_2GeS]_x$, herstellen und diese der Hydrolyse unterwerfen.

ANDERSON stellte viele Untersuchungen mit substituierten Germaniumoxyden an. So gibt z.B. $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ mit H_2SO_4 Triäthylgermaniumsulfat $[(C_2H_5)_3Ge]_2SO_4$ (*8*); Triäthylgermaniumoxyd $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ reagiert mit aliphatischen Säuren und deren Anhydriden unter Bildung von Verbindungen wie $(C_2H_5)_2Ge(OAc)_2$ oder $(C_2H_5)_3GeOAc$ usw. (*10*). Rhodanwasserstoff bildet mit Tri- und Dialkylgermaniumoxyd Isothiocyanate wie $(C_3H_7)_3Ge(NCS)$, $(C_2H_5)_2Ge(NCS)_2$ oder $(C_2H_5)_3Ge(NCS)$; Cyanwasserstoff bildet Cyanide: $(C_3H_7)_3Ge(CN)$, $(C_2H_5)_3Ge(CN)$ (*11*).

Durch Erhitzen von Tetrapropylgermanium $(C_3H_7)_4Ge$ mit NaOH erhielt ANDERSON das Oxyd $[(C_3H_7)_3Ge]_2O$, welches mit Halogenwasserstoffen die entsprechenden Halogenide bildet: $(C_3H_7)_3GeF$(Cl, Br, J). Mit $AgNO_3$ entstehen Isocyanate: $(C_3H_7)_3Ge(NCO)$ (*11*).

MORGAN und DREW (*199*) stellten durch Hydrolyse von Diphenylgermaniumdibromid ein cyclisches Germandiol her:

$$O\!<\!\begin{matrix}Ge(C_6H_5)_2OGe(C_6H_5)_2\\ Ge(C_6H_5)_2OGe(C_6H_5)_2\end{matrix}\!>\!O.$$

$Ge(OH)_2$ hat saure Eigenschaften. Es löst sich in heißer Natronlauge. Nach HANTZSCH (*119*) enthalten derartige Lösungen „Germaniumameisensäure" HGeOOH. Von dieser Säure sind organische Derivate bekannt: $(C_6H_5)GeOOH$ und deren Anhydrid $(C_5H_5GeO)_2O$ (*199*), (*213*).

F. Germanole und deren Substitutionsprodukte.

Triphenylgermanol wird am besten dadurch erhalten, daß man in Benzol gelöstes Triphenylnatriumgermanolat mit Wasser hydrolysiert (*176*). Monohalogentriphenylgerman kann durch Wasser nicht hydrolysiert werden.

G. Ortho-Germaniumsäure-ester.

Diese Verbindungen sind in großer Zahl bekannt. Sie werden durch Reaktion von Germanium(IV)-chlorid mit den entsprechenden Natriumalkoholaten dargestellt (*283*).

H. Organische Germanium-Stickstoff-Verbindungen.

Triphenylgermaniumamin entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Triphenylgermaniumbromid in organischen Lösungsmitteln (*176*), (*177*):

$$(C_6H_5)_3GeBr + 2\,NH_3 \rightarrow NH_4Br + (C_6H_5)_3GeNH_2.$$

Die Verbindung ist außerordentlich leicht hydrolysierbar.

Imine können durch Ammonolyse von Dihalogendiphenylgermaniumhydriden dargestellt werden (*172*):

$$(C_6H_5)_2GeCl_2 + 3\,NH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2GeNH + 2\,NH_4Cl.$$

Aus Ammoniak und Dibromodiäthylgerman entsteht Diäthylgermaniumimin:

$$(C_2H_5)_2GeBr_2 + 3\,NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2GeNH + 2\,NH_4Br.$$

Von den übrigen organischen Germaniumverbindungen sind noch die Sulfide und die Isocyanate erwähnenswert.

Die Thioverbindungen wurden von BURSCHKIES (*39*), SCHWARZ und REINHARDT (*262*) und BACKER und SIENSTRA (*13*), (*14*) untersucht.

Ein Dimethylgermaniumsulfid entsteht z. B., wenn eine Lösung von Dimethylgermaniumdichlorid in 6 n H_2SO_4 mit H_2S gesättigt wird (*233*).

Germanium-(iso)cyanate bilden sich nach ANDERSON (*7*) durch Reaktion von Ag(NCO) mit Äthylgermaniumhalogeniden. $Ge(NCO)_4$ wird leicht hydrolysiert. Durch Ersatz der NCO-Gruppen durch Äthylreste nimmt die Fähigkeit zur Hydrolyse stufenweise ab. Germaniumisocyanate geben mit Alkoholen Alkoxyverbindungen:

$$(C_2H_5)_{4-x}Ge(NCO)_x + 2x\,ROH \rightarrow (C_2H_5)_{4-x}Ge(OR)_x + x\,NH_2COOR.$$

Die NCO-Gruppe kann durch Halogene ausgetauscht werden.

VIII. Elektrochemie des Germaniums.

Die Elektrochemie des Germaniums ist wenig erforscht.

A. Potentialmessungen.

SCHWARZ und Mitarbeiter (*259*) führten Potentialmessungen in wäßrigen GeO_2-Lösungen mit Ge-Elektroden durch. Für die Kette $Ge|n\text{-}ZnSO_4|n\text{-}KCl|Hg_2Cl_2|Hg^+$ bestimmten HALL und KÖNIG (*117*) eine EMK von 0,56 V. Dagegen fand SCHWARZ, daß die EMK-Werte

nicht konstant und schlecht reproduzierbar sind. Auch NICHOLS und COOPER (*207*) stellten fest, daß potentiometrische Titrationen mit Ge—GeO_2-Elektroden schlecht reproduzierbare Werte ergeben.

Das Elektrodenpotential Ge/Ge^{4+} gegen die Normalwasserstoffelektrode wird mit —0,15 V geschätzt (*145*). Aber über die Einordnung des Germaniums in die elektrochemische Spannungsreihe gehen die Ansichten auseinander (*148*).

(Über das Verhalten des Ge^{4+}-Ions an Hg-Tropfelektroden, s. Kap. IX.)

B. Elektrolyse.

SCHWARZ und Mitarbeiter (*259*) machten Versuche zur elektrolytischen Abscheidung von Germanium und nahmen Stromdichte-Potentialkurven auf. Aus sauren und alkalischen Lösungen konnten keine quantitativen Abscheidungen erreicht werden, weil sehr bald H_2-Entwicklung auftrat. Mit großem Zinküberschuß kann Germanium jedoch quantitativ, aber nicht fehlerfrei abgeschieden werden. Dagegen kann man es mit Zinn ohne Fehler und quantitativ elektrolytisch niederschlagen. Bei der Zinkelektrolyse aus saurer Lösung können schon sehr geringe Spuren von Germanium durch Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung erheblich stören. JIRSA (*145*) untersuchte die anodische Auflösung von Germanium. Nach HODGMAN (*131*) kann ein Coulomb 0,1881 mg Ge^{4+}-Ionen entladen.

FINK und DOKRAS (*85*) untersuchten die Möglichkeit der Herstellung von Germaniumüberzügen aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen sowie Schmelzen. Die zu geringe Überspannung des Wasserstoffs an Germanium hindert die Abscheidung aus wäßriger Lösung. Dagegen kann diese zusammen mit Elementen wie Cu, Ag, Sn, Co und Ni erfolgen. Die elektrolytisch niedergeschlagene intermetallische Verbindung Cu_3Ge ist interessant, weil sie sehr widerstandsfähig gegen Korrosion ist. Germanium kann aus Lösungen von GeJ_4 in Glykol oder aus Schmelzen von GeO_2 in Borax elektrolytisch abgeschieden werden. Sehr gute Überzüge erhielten SZEKELY aus Bädern von $GeCl_4$ gelöst in Äthylen- oder Propylenglykol (*281*).

IX. Analytische Chemie des Germaniums.

Infolge der geringen Konzentration, mit welcher Germanium in der Erdrinde vorkommt, steht der Analytiker hier sehr oft vor der Aufgabe, sehr geringe Mengen von Germanium neben großen Mengen von Begleitstoffen nachzuweisen oder zu bestimmen. Da aber meist feste Stoffe, weniger Lösungen, zur Analyse gelangen, so ist es oft notwendig, die Proben erst aufzuschließen und nach entsprechender Anreicherung die Analyse auf Germanium vorzunehmen.

A. Aufschluß von Germanium-haltigen Proben. Abtrennung und Anreicherung von Germanium.

Der Aufschluß richtet sich nach der chemischen Natur der Probe. Es sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Sulfidische Mineralien. Sie werden mit einem Gemisch von konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4 aufgeschlossen; aus der Mischung wird $GeCl_4$ im Chlorstrom oder mit HCl abdestilliert (*87*). Zweckmäßiger ist die Extraktion aus stark salzsaurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff nach FISCHER (*86*). Fast alle anderen Elemente, auch fünfwertiges Arsen, gehen dabei nur spurenweise in die CCl_4-Phase. FISCHER gelang auf diese Weise die Trennung von Arsen und Germanium in Mengenverhältnissen Ge:As = $1:10^6$ und umgekehrt.

Man kann die Mineralien auch durch Schmelzen mit Natriumperoxyd oder Soda, eventuell unter Zusatz von Schwefel aufschließen. Arsen wird nach der Lösung durch Ansäuern als Sulfid (*1*), (*94*) oder als Magnesiumammoniumarsenat gefällt und abgetrennt. Im Filtrat wird Germanium bestimmt (*20*).

2. Stähle. Sie können wie sulfidische Mineralien durch konzentrierte HNO_3—H_2SO_4 aufgeschlossen werden (*303*).

3. Glas und Silikat-haltige Stoffe. Sie werden durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen; nach dem Ansäuren mit HCl wird Germanium(IV)-chlorid abdestilliert (*106*). Man kann auch mit einem Gemisch von H_2SO_4, HNO_3 und HF aufschließen und dann Germaniumchlorid abdestillieren (*3*), (*41*), (*137*), (*193*). Besser ist auch hier die Extraktion mit CCl_4 aus 9 n HCl (*246*).

4. Stoffe, die in HCl löslich sind. Sie werden sofort mit Säure aufgeschlossen; $GeCl_4$ wird abdestilliert (*64*), (*69*), (*144*) oder extrahiert (*86*).

5. Kohlenaschen und Flugstaube. Sie werden mit Soda aufgeschlossen (*5*).

B. Qualitativer Nachweis des Germaniums.

Schwefelwasserstoff fällt aus stark salzsauren Lösungen, die Germanationen enthalten, GeS_2. Auf diese Weise können 0,005 mg Ge in 1 mg Probe nachgewiesen werden (*20*), (*87*).

Tannin, gelöst in Wasser, stellt nach den Untersuchungen von BRAUER und RENNER (*27*) ein ausgezeichnetes Reagens auf Germanium dar. Es können in 5 cm^3 Analysenlösung noch 0,05 mg Germanium nachgewiesen werden. Unter entsprechenden Arbeitsbedingungen kann der Nachweis neben anderen Elementen wie Pb, Tl, Hg, Pt, W, Pd, Au, V, Mo, Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, Cl, F und CrO_4^{2-}-Ionen durchgeführt werden, selbst wenn diese in 100fachem Überschuß vorhanden sind.

Selenwasserstoff, gelöst in Formaldehyd, gibt einen gelben Niederschlag, dessen Bildung ebenfalls einen Nachweis von großer Empfindlichkeit darstellt (*182*).

9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-fluoron in alkoholischer Lösung ist zweifellos das einfachste und spezifischste Reagens auf Germanium. Es gibt eine intensive Rosafärbung. Der Nachweis wird nur durch starke Oxydationsmittel, wie $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- oder Ce^{4+}-Ionen gestört. Das Reagens eignet sich gut zum Tüpfelnachweis.

Ammonmolybdat, gelöst in Wasser, stellt (besonders in Verbindung mit *Benzidin*) ein wertvolles Reagens auf Germanium dar. Der Nachweis beruht auf der Bildung der Heteropolysäure $H_8Ge(Mo_2O_7)_6$. Diese gibt mit Benzidin eine tiefe Blaufärbung, indem einerseits aus dem Komplex durch Reduktion Molybdänblau, andererseits aus dem Benzidin durch Oxydation Benzidinblau entsteht. Störend wirken: zweiwertiges Zinn, zweiwertiges Eisen und dreiwertiges Arsen, indem sie ebenfalls Molybdate reduzieren können und dabei Arsenate, Phosphate oder Silikate bilden, die ihrerseits mit Molybdat zu Heteropolysäuren führen (*171*).

Ein weiterer sehr empfindlicher Nachweis, besonders mikrochemisch, geschieht als Natriumgermaniumfluorid oder Rubidiumgermaniummolybdat (*40*). Daneben wurde eine Reihe organischer Reagentien empfohlen (*221*), (*222*), (*289*). Besonders empfindlich sind nach BÉVILLARD (*23*) o-Diphenole höheren Molekulargewichts, welche gefärbte, unlösliche Phenylgermaniumsäuren bilden. Es wird dazu besonders Dioxy-3,4-Phenylazotriphenyl vorgeschlagen: Die gelbe, alkoholische Lösung gibt mit Germanium einen blauvioletten Niederschlag.

Auch die Bildung des Germaniumspiegels durch thermische Zersetzung von Germaniumhydriden kann zum Nachweis von Germanium dienen (*44*), (*45*), (*204*).

Der spektrographische Nachweis — selbst ohne Vorbehandlung der Proben — ist immer möglich und wurde oft für geochemische Untersuchungen herangezogen. Er kann durch Verfeinerung der Arbeitsweise zu hoher Empfindlichkeit gesteigert werden (*111*). Darüber sind sehr viele Arbeiten in der Literatur erschienen. Auch mit Hilfe der Röntgenspektroskopie kann Germanium qualitativ nachgewiesen werden (*294*).

Spuren von Germanium geben in Lösung mit Resacetophenon in konzentrierter Schwefelsäure unter der UV-Lampe eine starke grüngelbe Fluorescenz, welche ebenfalls zum qualitativen Nachweis von Germanium dienen kann (*229*).

C. Quantitative Bestimmung des Germaniums.

a) Gravimetrische Methoden. Aus stark salzsauren Lösungen, die Germanationen enthalten, kann Germanium(IV)-sulfid mit H_2S quantitativ niedergeschlagen werden. Das Sulfid wird mit HNO_3 oder besser

mit Wasserstoffperoxyd zu GeO_2 oxydiert und als solches gewogen. GeO_2 ist bei gravimetrischen Bestimmungen von Germanium die am meisten angewandte Wägungsform (*69*), (*47*), (*149*).

Mit Tannin kann Germanium quantitativ gefällt werden. Der Niederschlag wird zu GeO_2 verglüht (*47*).

Germanium bildet in Lösung mit Oxalsäure den Komplex $H_2Ge(C_2O_4)_3$. Durch Zugabe von 5,6-Benzochinolinoxalat entsteht eine stöchiometrisch nicht definierte Fällung, die zu GeO_2 verglüht werden kann (*76*), (*305*). Beim Verglühen dieser Niederschläge, die organische Reste enthalten, ist streng darauf zu achten, daß nicht durch partielle Reduktion von GeO_2 oder durch den Kohlenstoff des Filters flüchtiges GeO entsteht, was zu Verlusten Anlaß geben kann (*47*).

Germanium kann aus Lösungen mit Magnesiamixtur in Gegenwart von konzentriertem Ammoniak als Magnesiumorthogermanat gefällt und so bestimmt werden. Allerdings sind dabei Fehler durch Mitfällung von $Mg(OH)_2$ sehr leicht möglich (*202*), (*47*).

Germaniummolybdänsäure und Germaniumwolframsäure bilden mit Pyridin, Cinchonin, 8-Oxychinolin oder Hexamethylentetramin Niederschläge, die als Grundlage gravimetrischer Bestimmungsmethoden dienen (*4*), (*47*), (*76*), (*104*). Die Temperaturgrenzen, innerhalb derer die bei der Gravimetrie verwendeten Verbindungen beständig sind, wurden mit der Thermowaage von DUVAL (*75*), (*76*) bestimmt (Tabelle 6).

Tabelle 6. *Gravimetrische Bestimmung von Germanium.*

Reagens	Niederschlag	Wägungsform	Temperatur beständigkeit °C
H_2S	GeS_2	GeO_2	410—946
Mg^{2+}	Mg_2GeO_4	Mg_2GeO_4	280—814
Tannin	Ge-Tannat	GeO_2	900—950
β-Naphthochinolin	$B_4[GeMo_{12}O_{40}]$	$GeO_2\,12\,MoO_3$	>800
Hexmethylentetramin	$B_4[GeMo_{12}O_{40}]$	$GeO_2\,12\,MoO_3$	486—813
Pyridin	$B_4[GeMo_{12}O_{40}]$	$GeO_2\,12\,MoO_3$	429—813
Oxin	$B_4[GeMo_{12}O_{40}]$	$GeO_2\,12\,MoO_3$	50—115
Cinchonin	unbestimmte Zusammensetzung	unbestimmte Zusammensetzung	450—900

Neuerdings wurde auch 5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin zur gravimetrischen Bestimmung von Germanium herangezogen (*17*).

Für mikrochemische Bestimmungen eignen sich nach entsprechenden Modifikationen die Fällungen mit Cinchonin, Pyridin, β-Naphthochinolin, Germaniumdodekamolybdat und Germaniumdodekawolframat (*124*). Nach BARTELMUS und HECHT (*17*) kann man Germanium mikrogravimetrisch durch Fällung als GeS_2 mit Thioacetamid und Umwandlung in Oxingermano-12-molybdat bestimmen. Auch mit den von BÉVILLARD

vorgeschlagenen o-Diphenolen können gravimetrische Germaniumbestimmungen durchgeführt werden.

b) Titrimetrische Methoden. Diese Bestimmungsverfahren sind weniger von Bedeutung. Germanatlösungen geben mit Mannit eine komplexe Säure, die mit Natronlauge titriert werden kann (*42*), (*288*), (*286*). Durch Behandeln der komplexen Mannitogermaniumsäure mit KJ—KJO_3-Lösung in Gegenwart eines starken Elektrolyten wird quantitativ Jod in Freiheit gesetzt, welches sich anschließend mit Natriumthiosulfat titrieren läßt (*286*).

Das Oxinsalz der Germaniummolybdänsäure kann in einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure gelöst werden. In dieser Lösung wird mit überschüssiger Bromid-Bromat-Lösung, nach Zusatz von Kaliumjodid, das quantitativ ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert (*4*).

c) Colorimetrische Methoden. Für die colorimetrische Germaniumbestimmung stehen eine Reihe ausgezeichneter Methoden zur Verfügung.

Man kann die Gelbfärbung durch die Bildung der Germaniummolybdänsäure zur Colorimetrie des Germaniums verwenden. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist bis zu Konzentrationen von 40 mg Ge pro Liter erfüllt (*6*), (*164*). Die Empfindlichkeit kann mit Benzidin noch gesteigert werden (*24*), (*223*). Phosphate, Silikate und Arsenate stören.

Hämatoxylin gibt mit Germanationen einen purpurfarbenen Komplex, geeignet zur colorimetrischen Bestimmung (*206*).

Die beste Methode ist wohl die colorimetrische Bestimmung mit Phenylfluoron (*42*).

d) Spektrographische Methoden. Über die spektrographische Bestimmung mit Hilfe des Bogenspektrums sind viele Arbeiten veröffentlicht worden (*215*). Wenn nur Germaniumspuren vorhanden sind, ist eine vorhergehende Anreicherung empfehlenswert (*78*), (*105*), (*197*), (*225*), (*244*). Bei quantitativen Bestimmungen können Cu, Sn, Bi, Pt usw. als Bezugselemente verwendet werden. Spektroskopische Bestimmungen in Stahl wurden von HAMMERSCHMIED, WINSTRÖM und SCHEIBE (*118*) vorgenommen; HARRIS berichtet über die Ge-Bestimmung in Silikaten (*121*).

e) Polarographische Methoden. Die Polarographie des Germaniums wurde besonders von GUPTA und NAIR (*115*) bearbeitet. Bei der Reduktion von vierwertigem Germanium an der Hg-Tropfelektrode erscheinen zwei Stufen. Nach VALENTA und ZUMAN (*297*) ist nur die erste Stufe für die Polarographie auswertbar, weil nur sie eine echte Diffusionsstromkurve ist.

f) Chromatographie des Germaniums. Die ersten Versuche darüber stammen von MATSUURA (*195*); sie wurden in letzter Zeit von LEDERER fortgesetzt (*192*). LADENBAUER, BRADACS und HECHT (*184*) verwendeten Phenyfluoron zur Papierchromatographie des Germaniums

und untersuchten systematisch die Eignung der verschiedenen Lösungsmittel (*183*).

Organische Verbindungen (*19*) können durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat aufgeschlossen werden. Oft genügt auch nur konzentrierte Schwefelsäure allein oder gemischt mit Perhydrol (*61*), (*284*). In den meisten Fällen wird man zum Ziel gelangen, wenn man in einem Gemisch von konzentrierter HNO_3 und H_2SO_4 erhitzt und abraucht, um dann Germanium als GeO_2 zu bestimmen.

D. Spurensuche in Germanium.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, können geringste Beimengungen die elektrischen Eigenschaften von Germanium ganz erheblich beeinflussen. Die Bestimmung dieser Verunreinigungen stellt ein Problem der Spurensuche unter extremsten Bedingungen dar. Dafür reichen die chemischen Methoden, selbst die Spektralanalyse, im allgemeinen nicht aus; man muß dann zu anderen physikalischen Methoden, z.B. Leitfähigkeitsmessungen, greifen (*129*). Geringste Spuren von Arsen (*275*) oder von Kupfer (*282*) können radiometrisch erfaßt werden.

Es muß aber betont werden, daß es dennoch gelungen ist, die Dithizon-Methode durch Anwendung von Tarnungsmitteln, Einhaltung bestimmter p_H-Bereiche usw. so zu verbessern, daß man damit die Spurensuche in Reinst-Germanium mit Erfolg durchführen kann (*292*).

X. Germanium als Komponente in metallischen Zwei- und Mehrstoffsystemen.

A. Zweistoffsysteme.

Al—Ge: Es bildet sich ein Eutektikum (F: 423° C) bei 55 Gew.-% Ge. Im festen Zustand ist Al leicht löslich in Ge und umgekehrt (*278*).

Sb—Ge: Es bildet sich ein Eutektikum (F: 559° C) mit 28,5 Gew.-% Ge. Die Komponenten sind im festen Zustande gut ineinander löslich, Verbindungen wurden nicht nachgewiesen (*238*), (*279*).

As—Ge: Es konnten zwei Verbindungen, GeAs und $GeAs_2$, mit breiten Homogenitätsgebieten festgestellt werden (*279*).

Pb—Ge: Das System zeigt ein Eutektikum; die Komponenten sind in flüssigem Zustande leicht mischbar; beim Abkühlen scheidet sich Ge wieder aus (*238*).

Cs—Ge: Durch Zusammenschmelzen der Alkalimetalle mit Ge-Pulver bei 700° C und Abdestillieren des überschüssigen Alkalimetalles stellte Hohmann (*133*) die Verbindungen $CsGe_4$ und CsGe, ferner NaGe, KGe, KGe_4, RbGe, $RbGe_4$ her. Diese Verbindungen, die nicht

valenzmäßig aufgebaut sind, stehen am Übergang der Graphitalkaliverbindungen zu den intermetallischen Phasen von Sn und Pb.

Fe—Ge: RUTTEWIT und MASING (*238*) fanden zwei kongruent schmelzende Verbindungen, Fe_2Ge (F: 1180° C) und $FeGe_2$ (F: 868° C).

Ga—Ge: Es bilden sich eutektische Systeme (*168*).

Au—Ge: Im System findet sich ein Eutektikum (F: 356° C) bei 12 Gew.-% Ge. Bei Raumtemperatur ist Ge in Au nur sehr wenig löslich (*143*).

In—Ge: (siehe Ga—Ge).

Ir—Ge: In der Literatur wird die Verbindung IrGe (*220*) beschrieben.

K—Ge: (siehe Cs—Ge).

Co—Ge: In diesem System werden die intermetallischen Phasen Co_2Ge, CoGe, $CoGe_2$ und $CoGe_3$ beschrieben (*219*).

Cu—Ge: Das System ist oft untersucht worden, zuerst von SCHWARZ (*255*), dann von WEIBKE (*302*), zuletzt von SCHUBERT (*248*), (*247*). Die silberweiße, intermetallische Verbindung Cu_3Ge ist identifiziert. Ein Eutektikum (F: 650° C) bildet sich bei 39 Gew.-% Ge.

Mg—Ge: Im System wurde als einzige Verbindung Mg_2Ge (F: 1115° C) mit 59,9 Gew.-% Ge gefunden. Ferner zeigte sich ein Eutektikum bei 3,4 Gew.-% Ge (F: 635° C), ein weiteres Eutektikum bei 83 Gew.-% Ge (F: 680° C) (*170*).

Mn—Ge: Es wurden die magnetischen Verbindungen Mn_5Ge_2 und Mn_5Ge_3 festgestellt (*310*).

Mo—Ge: In diesem System werden die Phasen Mo_3Ge_2, Mo_2Ge_3, α-$MoGe_2$, β-$MoGe_2$ und Mo_3Ge beschrieben (*240*).

Na—Ge: (siehe Cs—Ge).

Ni—Ge: Das System ist kompliziert. Die Verbindung Ni_2Ge (F: 1200° C) ist identifiziert. Die Existenz einer anderen Verbindung, NiGe, ist noch nicht völlig sichergestellt. Es treten zwei Eutektika auf, und zwar bei 33 Gew.-% Ge (F: 1130° C) und bei 66 Gew.-% Ge (F: 775° C) (*238*).

Os—Ge: WALLBAUM (*301*) beschreibt die intermetallische Phase $OsGe_2$.

Pd—Ge: Es wurden die intermetallischen Verbindungen PdGe und Pd_2Ge festgestellt (*220*).

P—Ge: Es ist nur eine Verbindung bekannt: GeP ist ein schwarzer Körper, der sich aus den Elementen durch Erhitzen im Bombenrohr bei 650 bis 700° C bildet (*309*).

Pt—Ge: Man kennt die Verbindung Pt—Ge (*220*).

Hg—Ge: Amalgambildung wird erst bei 250° C beobachtet (*77*).

Rb—Ge: (siehe Cs—Ge).

Ru—Ge: WALLBAUM (*301*) beschreibt die Verbindung $RuGe_2$.

Ag—Ge: Es wurde keine Verbindungsbildung beobachtet. Ein Eutektikum (F: 650° C) existiert bei 18 Gew.-% Ge (*33*).

Si—Ge: Es bildet sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen (*279*).

Te—Ge: Es wurde die inkongruent schmelzende Verbindung GeTe (F: 725° C) festgestellt (*167*).

Ti—Ge: Verbindungen wie Ti_5Ge_3 und $TiGe_2$ wurden von HARDY und HULM durch Erhitzen der Komponenten auf 1000° C hergestellt (*120*).

V—Ge: Die Verbindung V_3Ge wird erwähnt (*120*).

Bi—Ge: Es wird ein einfaches eutektisches System gebildet (*238*), (*279*).

Zn—Ge: Man kennt ein einfaches Eutektikum (F: 398° C) bei 6 Gew.-% Ge. Ge und Zn sind in festem Zustande nur wenig ineinander löslich. Verbindungen wurden nicht beobachtet (*102*).

Sn—Ge: Es bildet sich ein Eutektikum mit fast 100% Sn (F: 232° C). Germanium ist in festem Zinn nur wenig und Zinn nur wenig in festem Germanium löslich (*279*).

B. Dreistoffsysteme.

Mehrstoffsysteme mit Germanium sind nur wenig bearbeitet worden. NOWOTNY (*210*) untersuchte das System Cu—Ge—Ag; GREENFIELD und RAYNOR (*114*) studierten das System Cu—Zn—Ge. JAFFEE und GONSER prüften den Einfluß von Kupfer auf das Eutektikum im System Au—Ge (*141*).

Literatur.

1. ABRAHAMS, H. J., and J. H. MÜLLER: The quantitative separation of germanium and arsenic. J. Amer. chem. Soc. **54**, 86 (1932).
2. AHRENS, L. H.: Trace elements in clays. South African J. Sci. **41**, 152 (1945).
3. AITKENHEAD, W. C., and A. R. MIDDLETON: Determination of germanium in minerals and solutions. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 633 (1938).
4. ALIMARIN, J. P., u. O. A. ALEXEJEWA: Quantitative Germaniumbestimmungen mit o-Oxychinolin. J. Chim. appl. (russ.) **12**, 1900 (1939) (ref. C. B. **1940**, II, 378).
5. —, u. B. M. IWANOFF-EMIN: Über den Aufschluß der Aschen von Kohlen bei der Bestimmung von Germanium. J. Chim. appl. (russ.) **13**, 951 (1940) (ref. C. B. **1941**, I, 3266).
6. —, u. B. N. IWANOFF-EMIN: Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Germanium. Mikrochemie **21**, 1 (1936) (ref. C. B. **1937**, I, 2829).
7. ANDERSON, H. H.: Ethylgermanium-isocyanates. J. Amer. chem. Soc. **71**, 1799 (1949).
8. — Pseudohalides of silicon, reactions of pseudohalides and halides. J. Amer. chem. Soc. **72**, 193 (1950).
9. — Replacement of elements attached to silicon, germanium, and phosphorus in some of their volatile compounds. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2761 (1950).
10. — Ethylgermaniumformates, acetates, and mercapto acetate. J. Amer. chem. Soc. **72**, 2089 (1950).
11. — Alkylgermanium isocyanates and cyanides. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5439 (1951).
12. — Exchange reactions in volatile isocyanates and isothiocyanates of silicon, germanium, and phosphorus. J. Amer. chem. Soc. **75**, 1576 (1953).

13. BACKER, H. J., et F. STIENSTRA: Éthers de l'acide tétrathioorthogermanique. Recueil Trav. chim. **52**, 1033 (1933).
14. — — Éthers radiaires des acides tétrathioorthosilicique et tétraorthogermanique. Recueil Trav. chim. **54**, 607 (1935).
15. BARDET, J.: Étude spectrographique des eaux minérales francaises. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 224 (1913).
16. —, et A. TCHAKIRIAN: Sur quelques combinaisons de l'oxyde de germanium et de l'acide oxalique. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **189**, 914 (1929).
17. BARTELMUS, G., u. F. HECHT: Zur Mikroanalyse von Germanium. Microchim. Acta [Wien] **1954**, 148.
18. BAUER, H., u. K. BURSCHKIES: Eine einfache Methode zur Darstellung von Germaniumtetrahalogeniden. Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 277 (1933).
19. BELCHER, R., D. GIBBONS and A. SYKES: Determination of metals in organic compounds. Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 76 (1952).
20. BENEDETTI-PICHLER, A. A., and I. R. RACHELE: Qualitative separation on a micro scale. III. Analysis of the selenium group of Noyes and Bray. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **9**, 589 (1937).
21. BERNSTEIN, R. B., and D. CUBICCIOTI: The kinetics of the reaction of germanium and oxygen. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4112 (1951).
22. BÉVILLARD, P.: Les réactifs du germanium. Bull. Soc. chim. France **1954**, 307.
23. — Réactifs complexes organo-métalliques du germanium. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **239**, 59 (1954).
24. BOLTZ, D. F., and M. G. MELLON: Determination of phosphorus, germanium silicon and arsenic by the heteropolyblue methods. Analytic. Chem. **19**, 873 (1947).
25. BOND, B. A., and E. B. CRONE: Equilibrium in certain tetrahalide systems. J. Amer. chem. Soc. **56**, 2028 (1934).
26. BOOTH, H. S., and W. C. MORRIS: Chlorofluorides of germanium. J. Amer. chem. Soc. **58**, 90 (**1936**).
27. BRAUER, G., u. H. RENNER: Über den qualitativen Nachweis von Germanium mittels Tannin. Z. analyt. Chem. **133**, 401 (1951).
28. — — Über Germaniumdioxyd mit geringem Wassergehalt. Z. anorg. allg. Chem. **278**, 108 (1955).
29. BREWER, F. M.: The dihalides of germanium, tin, and lead. J. physic. Chem. **31**, 1817 (1927).
30. —, and L. M. DENNIS: The vapor pressure of germaniumtetrabromide. J. physic. Chem. **31**, 1101 (1927).
31. — — The dihalides of germanium. J. physic. Chem. **31**, 1526 (1927).
32. BRIGGS, H. B.: Optical effects in bulk Silicon and germanium. Phys. Rev. **77**, 287 (1950).
33. BRIGGS, T. R., R. O. MCDUFFIE and L. H. WILLISFORD: Germanium XXXI. Alloys of germanium: Silver-germanium. J. physic. Chem. **33**, 1080 (1929).
34. BRUKL, A.: Die Heteropolysäuren des Germaniums. Mh. Chem. **56**, 179 (1930).
35. —, u. B. HAHN: Die Heteropolysäuren des Germaniums. II. Mitt. Mh. Chem. **59**, 194 (1932).
36. — — Die Heteropolysäuren des Germaniums. III. Mitt. Mh. Chem. **60**, 145 (1932).
37. BUCHANAN, H. G.: The occurence of germanium in zinc materials. J. Ind. Eng. chem. **8**, 585 (1916).
38. BUES, W. B., u. H. v. WARTENBERG: Das System Ge/GeO/GeO_2. Z. anorg. allg. Chem. **266**, 281 (1951).
39. BURSCHKIES, K.: Über einige organische Verbindungen des Germaniums. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1143 (1936).

40. Chamot, E. M., u. H. I. Cole: The detection of germanium by microchemical reactions. Mikrochemie **4**, 97 (1926).
41. Chapman, F. W., G. G. Marvin and S. Y. Tyree: Volatilization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions. Analytic. Chem. **21**, 700 (1949).
42. Cluley, H. J.: Determination of germanium. I. Titration of mannitogermanic acid. Analyst **76**, 517 (1951).
43. Clusius, K., u. G. Faber: Mol- und Umwandlungswärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Trägheitsmoment und Entropie des Germaniumwasserstoffs GeH_4. Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 352 (1942).
44. Coase, S. A.: The determination of small quantitics of germanium in the presence of arsenic. Analyst **59**, 462 (1934).
45. — The detection of small quantitics of germanium in the presence of arsenic. Analyst **59**, 747 (1934).
46. D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 164. Berlin: Springer 1943.
47. Davies, G. R., and G. Morgan: The gravimetric determination of germanium. Analyst **63**, 388 (1938).
48. Delwaulle, M. L.: Study by Ramaneffect of the germanium-hydrogenbond in $GeHX_3$ molecules and of the mobility of halogen bond in halogenated derivatives of the carbon family. J. physic. Chem. **56**, 355 (1952).
49. — Mise en evidence par l'effet Raman des germanochlorobromoform dans une réaction équilibrée du germanochloroforme sur le germanobromoforme. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 1945 (1950).
50. — Sur des échanges d'halogènes entre chlorure et bromure d'éléments de la quatrième colonne de la classification périodique. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 54 (1951).
51. — Étude de la solidification des mélanges de tétrachlorure et de tétrabromure de germanium, avant, pendant et après les réactions d'échanges qui donnent naissance aux chlorobromure de germanium. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 2361 (1952).
52. — Mise en evidence par l'effet Raman de la formation de chlorobromoiodures de germanium lorsqu'on mélange les tétrachlorures, tétrabromure et tétraiodure de germanium. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **238**, 84 (1954).
53. —, M. B. Buisset and M. Delhaye: The study of chloroiodides of silicon, tin, and germanium using the Raman spectra as proof of equilibria. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5768 (1952).
54. —, et F. Fran ois: Étude de réactions équilibrées entre le tetrachlorure et le tetrabromure du germanium. Mise en évidence par l'effet Raman des trois chlorobromures du germanium tétravalent. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227**, 1229 (1948).
55. — — Contribution à l'étude du germanochloroforme: Préparation, structure determiné au moyen de son spectre Raman. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 1007 (1949).
56. — — Contribution à l'étude des solutions de germanochloroform au moyen de l'effet Raman. Condition de formation et étude du spectre de l'ion $[GeCl_3]^-$. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 158 (1949).
57. — — Sur la structure du germanobromoform établie au moyen de son spectre Raman. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 743 (1950).
58. Dennis, L. M.: Germanium. Z. anorg. Chem. **174**, 97 (1928).
59. —, R. B. Corey and R. W. Moore: Germanium. VII. The hydrides of germanium. J. Amer. chem. Soc. **46**, 657 (1924).

60. DENNIS, L. M., and F. E. HANCE: Germanium. IV. Germaniumtetraiodide. J. Amer. chem. Soc. **44**, 2854 (1922).
61. — — Germanium. IX. Germaniumtetraethyl. Preparation and purification of zinc diethyl. Analysis by combustion of a liquid containing carbon and hydrogen. J. Amer. chem. Soc. **47**, 370 (1925).
62. —, and R. E. HULSE: Germanium. XXXV. Germaniummonoxyde. Germaniummonosulfide. J. Amer. chem. Soc. **52**, 3553 (1930).
63. —, and H. L. HUNTER: Germanium. XXVII. Germaniumdichloride. J. Amer. chem. Soc. **51**, 1151 (1929).
64. —, and E. B. JOHNSON: Germanium. V. Extraction from germanium bearing zinc oxyde, direct preparation of germaniumdioxyde from arsenic. Detection of minute amounts of arsenic in germaniumdioxyde. J. Amer. chem. Soc. **45**, 1380 (1923).
65. —, and P. R. JUDY: Germanium. XXX. Halogensubstitution products of monogerman. J. Amer. chem. Soc. **51**, 2321 (1929).
66. —, and A. W. LAUBENGAYER: Fused germaniumdioxide and some germaniumglasses. J. physic. Chem. **30**, 1510 (1926).
67. — — Germaniumtetrafluoride. Z. physik. Chem. **130**, 520 (1927).
68. — W. R. ORNDORF and D. L. TABERN: Germaniumchloroforme. J. physic. Chem. **30**, 1049 (1926).
69. —, and J. PAPISH: Germanium I. Extraction from germanium-bearing zinc oxide. Non-occurence in samarskite. J. Amer. chem. Soc. **43**, 2131 (1921).
70. —, and W. I. PATNODE: Germanium. XXXIV. Trimethylgermaniumbromide. J. Amer. chem. Soc. **52**, 2779 (1930).
71. —, and N. A. SKOW: Germanium. XXIX. Germanium monohydride. J. Amer. chem. Soc. **52**, 2369 (1930).
72. —, and B. J. STANESLOW: Germanium. XLI. Some new salts of fluogermanic acid. J. Amer. chem. Soc. **55**, 4392 (1933).
73. — K. M. TRESSLER and F. E. HANCE: Germanium. VI. Metallic germanium. Reduction of germaniumdioxide. Preparation of fused germanium. Physical and chemical properties. J. Amer. chem. Soc. **45**, 2033 (1923).
74. —, and R. W. WORK: Germanium. XL. Action of ammonia upon monochloromonogermane and dichloromonogermane. Action of water upon monochloromonogermane. J. Amer. chem. Soc. **55**, 4486 (1933).
75. DUVAL, C.: Gravimétrie automatique en chimie minérale. Analytica chim. Acta [Amsterdam] **2**, 432 (1948).
76. DUPUIS, T., et C. DUVAL: Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. XXXIV. Dosage du germanium. Analytica chim. Acta [Amsterdam] **4**, 186 (1950).
77. EDWARDS, T. I.: The resistivity and conductivity of dilute amalgomsat various temperatures. Philos. Mag. [7] **2**, 1 (1926).
78. EFENDIEV, F. M.: Combined spectral and chemical analysis of microelements. Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. physique **11**, 313 (1947) (ref. C. A. **1948**, 1483f.).
79. EMELÉUS, H. J., and E. R. GARDNER: The oxidation of monogermane and digermane. J. chem. Soc. [London] **1938**, 1900.
80. —, and H. H. G. JELLINEK: Pyrolysis of digermane. Trans. Faraday Soc. **40**, 93 (1944).
81. —, and A. A. WOOLF: The reaction of brominetrifluoride with oxides and some oxyacid salts. J. chem. Soc. [London] **1950**, 164.
82. EVEREST, D. A.: Chemistry of bivalent germanium compounds. II. Some complex compounds of bivalent germanium. J. chem. Soc. [London] **1952**, 1670.

83. EVEREST, D. A., and H. TERREY: Germanous oxide and sulfide. J. chem. Soc. [London] **1950**, 2282.
84. FINHOLT, A. E., A. C. BOND jr., K. E. WILZBACH and H. I. SCHLESINGER: The preparation and some properties of hydrides of elements of the fourth group of the periodic system and their organic derivatives. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2692 (1947).
85. FINK, C. G., and V. M. DOKRAS: Electrodeposition and electrowinning of germanium. J. electrochem. Soc. **95**, 80 (1949).
86. FISCHER, W., u. W. HARRE: Bestimmung von Arsen und Germanium nach ihrer Abtrennung durch Verteilen. Angew. Chem. **66**, 165 (1954).
87. —, u. H. KEIM: Untersuchung zur analytischen Bestimmung von Germanium-Spuren. Z. analyt. Chem. **128**, 443 (1948).
88. FISCHER, A. K., R. C. WEST and E. G. ROCHOW: Addition reaction between trichlorogermane and an olefin. J. Amer. chem. Soc. **76**, 5878 (1954).
89. FLOOD, E. A.: Aliphatic germanium derivatives. II. Diethyldiphenylgermane, diethylgermaniumoxide, and diethylgermaniumdibromide. J. Amer. chem. Soc. **54**, 1663 (1932).
90. — L. S. FOSTER and E. W. PIETRUZA: Germanium(II)iodide. Inorganic Synthesis II, p. 106. New York: McGraw-Hill 1946.
91. FORBES, G. S., and H. H. ANDERSON: Rearrangements compounds of carbon, silicon, germanium, and tin containing halogens, isocyanates, and thiocyanates. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1911 (1945).
92. — — Redistribution reactions in the halide of C, Si, Ge and tin. J. Amer. chem. Soc. **66**, 931 (1944).
93. — — Cyanates and thiocyanates of Ge, P, S and Cr. J. Amer. chem. Soc. **65**, 2271 (1943).
94. FOSTER, L. S., and R. Y. THOMPSON: The extraction of germanium and gallium from germanite. III. The recovery of germanium from the arsenious sulfide sublimation. J. Amer. chem. Soc. **61**, 236 (1939).
95. — I. W. DRENAN and A. F. WILLISON: Germanium(IV)chloride. Inorganic Synthesis II, p. 109. New York: McGraw-Hill 1946.
96. —, and A. F. WILLISTON: Germanium(IV)iodide. Inorganic Synthesis II, p. 112. New York: McGraw-Hill 1946.
97. Franz. Patent 715581.
98. FÜRST, O., R. GLOCKER u. H. RICHTER: Atomanordnung des amorphen Germanium. Z. Naturforsch. **4a**, 540 (1949).
99. GASTINGER, E.: Eine neue Methode zur Darstellung niederer Oxyde. Naturwiss. **42**, 95 (1955).
100. — Über die Darstellung niederer Sulfide. Z. Naturforsch. **10b**, 115 (1955).
101. — Unveröffentlichte Versuche.
102. GEBHARDT, E.: Das System Zink-Germanium. Z. Metallkunde **34**, 255 (1942).
103. GEILMANN, W., u. K. B. BRÜNGER: Über die Aufnahme von Germanium durch Pflanzen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1932**, 249.
104. — — Der Nachweis und die Bestimmung von Germanium in organischen Stoffen. Biochem. Z. **275**, 375 (1935).
105. — — Zum Nachweis von Germanium. Z. anorg. allg. Chem. **196**, 312 (1931).
106. —, u. E. STEUER: Über den Nachweis und die Bestimmung einiger seltener Glasbestandteile. 1. Germanium. Glastechn. Ber. **18**, 89 (1940).
107. GOLDSCHMIDT, V. M.: Zur Kristallchemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1931**, 184.
108. — Über das krystallochemische und geochemische Verhalten des Germaniums. Naturwiss. **14**, 295 (1926).

109. GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Rutilmodifikation des Germaniumdioxydes. Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 172 (1932).
110. — Über das Vorkommen des Germaniums in den Steinkohlen und Steinkohlenprodukten. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1930**, 398.
111. —, u. CL. PETERS: Zur Geochemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1933**, 141.
112. GOLDSMITH, J. R.: Gallium and germanium substitution in synthetic feldspars. J. Geology **58**, 518 (1950).
113. GRAHAM, R. P., J. MACNAMARA, I. H. CROCHER and R. B. MACFARLANE: Isotopic constitution of germanium. Canad. J. Chem. **29**, 89 (1951).
114. GREENFIELD, P., and G. V. RAYNOR: The constitution of the copper rich copper-zinc-germanium alloys. J. Inst. Metals **80**, 375 (1952).
115. GUPTA, A. K. D., and C. K. N. NAIR: Polarographic reduction of germanium. Analytica chim. Acta [Amsterdam] **9**, 287 (1953).
116. HAGEN, H., u. A. SIEVERTS: Germanium, Indium, Niob, Titan und Wasserstoff. Z. anorg. Chem. **185**, 225 (1930).
117. HALL, J. I., and A. E. KÖNIG: Electrochemical properties of germanium. Trans. electrochem. Soc. **65**, 79 (1934).
118. HAMMERSCHMIED, H., C. F. WINSTRÖM u. G. SCHEIBE: Das Funken- und Bogenspektrum des reinen Eisens als Hilfsmittel der qualitativen Emissionsspektralanalyse; Untersuchungen von Eisenlegierungen. Mitt. Forsch.-Anst. Gutehoffnungshütte-Konzerus **3**, 223 (1935).
119. HANTZSCH, A.: Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten. Z. anorg. Chem. **30**, 289 (1902).
120. HARDY, G. F., and J. K. HULM: Superconducting silicides and germanides. Physic. Rev. **89**, 884 (1953).
121. HARRIS, P. G.: Spectrochemical determination of germanium in silicates. Analytic. Chem. **26**, 737 (1954).
122. HAYEK, E., u. K. HINTERAUER: Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe. Mh. Chem. **82**, 205 (1951).
123. HEADLEE, A. J. W., and R. G. HUNTER: Germanium in coals of West-Virginia. Geological and Economic Survey Report of Investigations No. 8, 1—15. Morgentown, West-Virginia 1951.
124. HECHT, F., u. G. BARTELMUS: Über Mikrobestimmungsmethoden von Germanium. Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 466 (1951).
125. HECKER, E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim: Verlag Chemie 1955.
126. HEDVALL, I. A.: Einführung in die Festkörperchemie, S. 15. Braunschweig: Verlag F. Vieweg & Sohn 1952.
127. HENDUS, H.: Atomverteilung in flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Au, Sn, Ga, Bi, Ge und in flüssigen Legierungen des Systems Au—Sn. Z. Naturforsch. **2a**, 505 (1947).
128. HERMAN, F., and J. CALLAWAY: Electronic structure of the germanium crystal. Physic. Rev. **89**, 518 (1953).
129. HEYWANG, W., u. H. HENKER: Physik und Technologie von Richtleitern und Transistoren. Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 283 (1954).
130. HOCK, M., and H. R. JOHNSTON: The germanium-oxygen system. J. chem. Physics **22**, 1376 (1954).
131. HODGMAN, C. D.: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co. 1951—1952.

132. Hogness, T. R., and W. C. Johnson: The catalytic decomposition of german. J. Amer. chem. Soc. **54**, 3583 (1932).
133. Hohmann, E.: Silicide und Germanide der Alkalimetalle. Z. anorg. Chem. **257**, 113 (1948).
134. Honig, R. E.: Molecular evaporation of group IV-B-elements. J. chem. Physics **21**, 573 (1953).
135. — The heat of sublimation and evaporation of germanium. J. chem. Physics **22**, 1610 (1954).
136. Hönigschmid, O., u. K. Wintersberger: Revision des Atomgewichtes des Germaniums. II. Analyse des $GeCl_4$. Z. anorg. allg. Chem. **227**, 17 (1936).
137. Hybinette, A. G., and E. B. Sandell: Determination of germanium in silicate rocks. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **14**, 715 (1942).
138. Iwanow-Emin, B. N.: Über einige neue Komplexverbindungen des Germaniums. J. Chim. gén. (russ.) **10** (72), 826 (1940) (ref. C. B. **1941**, I, 23).
139. — Die Selenide des Germaniums. J. Chim. gén. (russ.) **10** (72), 1813 (1940) (ref. C. B. 1941, II, 2541).
140. —, and V. Kostrikin: Chemistry of germanium. IV. Selenogermanates of alkalimetals. J. Chim. gén. (russ.) **17**, 1235 (1947) (ref. C. A. **1948**, 1839b).
141. Jaffee, R. I., and B. W. Gonser: Effect of copper and some other metals on the gold-germanium eutectic. Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Inst. Metals Div., Techn. Publ. No. 1998, **1946**.
142. — E. W. McMullen and B. W. Gonser: Technology of germanium. Trans. electrochem. Soc. **89**, 277 (1946).
143. — E. M. Smith and B. W. Gonser: The constitution of the Au—Ge system. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Inst. Metals Div., Techn. Publ. No. 1812, **1945**.
144. James, C., and H. C. Fogg: The rapid concentration of germanium and gallium contained in zinc oxide carrying them. J. Amer. chem. Soc. **51**, 1459 (1929).
145. Jirsa, F.: Über die anodische Auflösung von Germanium. Z. anorg. allg. Chem. **268**, 84 (1952).
146. Johnson, W. C.: Nitrogen compounds of germanium. I. The preparation and properties of germanic nitride. J. Amer. chem. Soc. **52**, 5160 (1930).
147. Johnson, O. H.: The germans and their organoderivatives. Chem. Rev. **48**, 259 (1951).
148. — Germanium and its inorganic compounds. Chem. Rev. **51**, 431 (1952).
149. Johnson, E. B., and L. M. Dennis: Germanium. X. The determination of Germanium. J. Amer. chem. Soc. **47**, 790 (1925).
150. Johnson, W. C., L. S. Foster and C. A. Kraus: The extraction of germanium and gallium from germanite. I. The removal of germanium by the distillation of germanous sulfid. J. Amer. chem. Soc. **57**, 1828 (1935).
151. Johnson, O. H., and D. M. Harris: Diphenylgermane and dihalodiphenylgermane. J. Amer. chem. Soc. **72**, 5564 (1950).
152. Johnson, W. C., G. H. Morey and A. E. Kott: Nitrogen compounds of germanium. III. Germanous imide. J. Amer. chem. Soc. **54**, 4278 (1932).
153. Johnson, O. H., and W. H. Nebergall: Preparation and properties of substituted germanes. J. Amer. chem. Soc. **71**, 1720 (1949).
154. Johnson, W. C., and G. H. Ridgely: Nitrogen compounds of germanium. V. Germanous nitride. J. Amer. chem. Soc. **56**, 2395 (1934).
155. —, and A. E. Sidwell: Nitrogen compounds of germanium. IV. The action of ammonia and amines on germaniumtetraiodide. J. Amer. chem. Soc. **55**, 1884 (1933).

156. JOHNSON, W. C., and A. C. WHEATLEY: Reaktionen in flüssigem Ammoniak. I. Sulfide des Germaniums. Z. anorg. allg. Chem. **216**, 273 (1934).
157. JOLLY, W. L., and W. M. LATIMER: The equilibrium $Ge_{(s)} + GeO_{2(s)} \rightleftharpoons 2\,GeO_{(g)}$. The heat of formation of germanic oxide. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5757 (1952).
158. — — The vapor pressure of germanic iodide. The entropies of germanic halides. The disproportionation of germanous iodide. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5754 (1952).
159. — — The solubility of hydrous germanous oxide and potential of the germanous oxide-germanic oxide couple. J. Amer. chem. Soc. **74**, 5751 (1952).
160. JUZA, R., u. H. HAHN: Kristallstrukturen von Ge_3N_4. Naturwiss. **27**, 32 (1939).
161. KECK, P. H., and W. VAN HORN: The surface tension of liquid silicon and germanium. Physic. Rev. **91**, 512 (1953).
162. KEIL, W.: Germanium und Gallium aus Germanit. Z. anorg. Chem. **152**, 101 (1926).
163. KELLEY, K. K.: Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy. XI. Entropies of Inorganic Substances. Revision (1948) of Data and Methods of Calculation. U.S. Dep. Commerce, Bur. Mines, Bull. 477, p. 98. Washington, D. C.: Government Printing Office 1950.
164. KITSON, R. E., and M. G. MELLON: Colorimetric determination of Ge as molybdic germanic acid. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 128 (1944).
165. KITTEL, CH.: Introduction to Solid State Physics, p. 277. New York: John Wiley & Sons 1953.
166. KLEMM, W.: Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie. Chemie **56**, 1 (1943).
167. —, u. G. FRISCHMUTH: Das System Germanium—Tellur. Z. anorg. allg. Chem. **218**, 249 (1934).
168. — L. KLEMM, E. HOHMANN, E. ORLAMÜNDER u. H. A. KLEIN: Das Verhalten der Elemente der III. Gruppe zueinander und zu den Elementen der IV. Gruppe. Z. anorg. allg. Chem. **256**, 239 (1948).
169. —, H. SPITZER, W. LINGENBERG u. H. J. JUNKER: Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur. Mh. Chemie **83**, 629 (1952).
170. —, u. H. WESTLINNING: Untersuchungen über die Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der IVb-Gruppe. Z. anorg. allg. Chem. **245**, 365 (1941).
171. KOMAROWSKY, A. S., u. N. S. POLUEKTOFF: Der Nachweis kleiner Germaniummengen mit Hilfe einer Tüpfelreaktion. Mikrochemie **18**, 66 (1935).
172. KRAUS, C. A., and C. L. BROWN: Studies relating to organogermanium derivatives. III. Diphenylgermaniumdihalides and diphenylgermaniumimin. J. Amer. chem. Soc. **52**, 3690 (1930).
173. — — Studies relating to organic germanium compounds derivatives. IV. Diphenyl germanium and octaphenylgermanopropan. J. Amer. chem. Soc. **52**, 4031 (1930).
174. —, and E. S. CARNEY: Compounds of germanium and hydrogen. Some of their reactions and derivatives. J. Amer. chem. Soc. **56**, 765 (1934).
175. —, and E. A. FLOOD: Aliphatic germanium derivatives. I. Triethylgermanium compounds; some of their properties and reactions. J. Amer. chem. Soc. **54**, 1635 (1932).
176. —, and L. S. FOSTER: Some phenylgermanium derivatives. J. Amer. chem. Soc. **49**, 457 (1927).
177. —, and C. B. WOOSTER: Studies relating to organic germanium derivatives. II. Some triphenyl germaniumderivatives and their reactions. J. Amer. chem. Soc. **52**, 372 (1930).

178. KRÖGER, F. A., and J. VAN DEN BOOMGAARD: Fluorescence of magnesium germanate activated by manganese. J. electrochem. Soc. **97**, 377 (1950).
179. KROLL, W.: Vergütbare Aluminiumlegierungen. Ersatz des Siliciums durch Germanium. Metall und Erz **23**, 684 (1926).
180. KUBASCHEWSKI, O., P. BRIZGYS, O. HUCHLER, R. JAUCH u. K. REINARTZ: Die Schmelz- und Umwandlungswärmen der Metalle. Z. Elektrochem. **54**, 275 (1950).
181. —, and E. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, p. 218. London: Butterworth-Springer 1951.
182. KUSNETZOW, W. J.: Erforschung neuer Reagenzien zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Germanium. I. Mitt. Eine neue Farbreaktion auf Germanium. Die Anwendung von Selenwasserstoff zur Erkennung von Germanium. J. Chim. gén. (russ.) **9**, 1049 (1939) (ref. C. B. 1940, I, 101).
183. LADENBAUER, I. M., u. F. HECHT: Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. 2. Mitteilung. Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 397.
184. —, L. M. BRADACS u. F. HECHT: Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. 1. Mitteilung. Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 388.
185. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1, Teil 1, S. 211. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
186. LARK-HOROVITZ, K., and R. M. WHALEY: The Preparation of Pure Germanium and Its Semi Conducting Alloys. Paper Presented before the Ninety-Fifth Meeting of the Electrochemical Society Philadelphia (May 1949).
187. LAUBENGAYER, A. W., O. B. BILLINGS and A. F. NEWKIRK: Chlorogermanic acid and the chlorogermanates. Properties and crystal structure of cesium hexachlorogermanates. J. Amer. chem. Soc. **62**, 546 (1940).
188. —, and P. L. BRANDT: Germanium. XXXVII. Germanium dioxide gel. Preparation and properties. J. Amer. chem. Soc. **54**, 549 (1932).
189. —, and R. B. COLEY: Modified form of vacuum apparatus for the purification and study of volatile compounds of germanium. J. physic. Chem. **30**, 1043 (1926).
190. —, and D. S. MORTON: Germanium. XXXIX. The polymorphism of germaniumdioxide. J. Amer. chem. Soc. **54**, 2303 (1932).
191. —, and L. REGGEL: Germanium(iso)cyanates. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1783 (1943).
192. LEDERER, M.: Paper chromatography of inorganic ions. VII. The Paper chromatography of Germanium. Analytica chim. Acta [Amsterdam] **11**, 132 (1954).
193. LUNDIN, H.: Electrolytic zinc. The determination of small amounts of germanium. Trans. electrochem. Soc. **63**, 149 (1933).
194. MADELUNG, O.: Der Leitungsmechanismus in homöopolaren Halbleitern. Ergebn. exakt. Naturwiss. **27**, 56 (1953).
195. MATSUURA, I.: Rapid colorimetric determination of germanium and titanium by paper chromatography. Japan Analyst **2**, 135 (1953).
196. MELLOR, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 7. New York: Lengmans, Green & Co. 1930.
197. MITCHELL, R. L.: Application of spectrographic analysis to soil investigations. Analyst **71**, 361 (1946).
198. MORGAN, G. T., and G. R. DAVIES: Germanium and gallium in coal ash and flue dust. Chem. and Ind. **56**, 717 (1937).

199. MORGAN, G. T., and H. D. K. DREW: Aromatic derivatives of germanium. J. chem. Soc. [London] **127**, 1760 (1925).
200. MORRISON, G. H., E. G. DORFMAN and J. F. COSGROVE: Purification of germaniumtetrachloride by solvent extraction. J. Amer. chem. Soc. **76**, 4236 (1954).
201. MÜLLER, J. H.: Potassium fluogermanate. J. Amer. chem. Soc. **43**, 1088 (1921).
202. MÜLLER, J. M.: A new method for gravimetric determination of germanium. J. Amer. chem. Soc. **44**, 2493 (1922).
203. MÜLLER, L. H., and C. E. GULEZIAN: Germanate gels of the alkali earths. J. Amer. chem. Soc. **51**, 2029 (1929).
204. MÜLLER, J. M., and N. H. SMITH: Germaniumhydride. J. Amer. chem. Soc. **44**, 1909 (1922).
205. *National Research Council:* International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology, Vol. 1, p. 102. New York: McGraw-Hill Book Co. 1926.
206. NEWCOMBE, H., W. A. MCBRYDE, J. BARTLETT and F. E. BEAMISH: Determination of germanium. Colorimetric determination of microgram amounts with oxidized hematoxyline. Analytic. Chem. **23**, 1023 (1951).
207. NICHOLS, M. L., and S. R. COOPER: The germanium-germanium dioxid electrode. Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. **7**, 350 (1935).
208. NITKA, H.: DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an Germanium zwischen 20° absolut und 1110° absolut. Physik. Z. **38**, 896 (1937).
209. NODDAK, I.: Über die Allgegenwart der chemischen Elemente. Angew. Chem. **49**, 835 (1936).
210. NOWOTNY, H., u. K. BACHMAYER: Das Dreistoffsystem Kupfer—Germanium—Silber. Mh. Chem. **81**, 669 (1950).
211. —, u. A. WITTMANN: Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$. Mh. Chem. **84**, 701 (1953).
212. O'CONNOR, J. A.: Germanium's electronic upsurge. Chem. Engng. **59**, Nr. 4, 158 (1952).
213. ORNDORFF, W. A., D. L. TABERN and L. M. DENNIS: Germanium. XVIII. Further organic compounds of germanium. J. Amer. chem. Soc. **49**, 2512 (1927).
214. PANETH, F., E. RABINOWITSCH u. W. HACKEN: Über die Gruppe der flüchtigen Hydride. Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1138 (1925).
215. PAPISH, J., F. M. BREWER and D. A. HOLT: Germanium. XXV. Arcspectro graphic detection and estimation of germanium. Occurrence of germanium in certain tin minerals. Enargit as a possible source of germanium. J. Amer. chem. Soc. **49**, 3028 (1927).
216. PATNODE, W., and R. W. WORK: Germanium. XXXVI. Extraction of germanium and gallium from germanite. Ind. Engng. Chem. **23**, 204 (1931).
217. PFANN, W. G.: Principles of zone melting. Trans. AIME **194**, 747 (1952). J. Metals (July 1952).
218. — Continuous multistage separation by zone melting. J. Metals **7**, 297 (1955).
219. PFISTERER, H., u. K. SCHUBERT: Phasenstruktur im System Kobalt—Germanium. Z. Metallkunde **40**, 378 (1949).
220. — Phasen vom Typ MnP (B31). Z. Metallkunde **41**, 358 (1950).
221. POLUEKTOW, N. S.: Sensitive test for germanium. J. Chim. appl. (russ.) **9**, 2302 (1936) [ref. C. A. **31**, 4615 (1937)].
222. — Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind. Mikrochmie **18**, 48 (1935).
223. — Zur Bestimmung kleiner Mengen Germanium. Z. analyt. Chem. **105**, 23 (1936).

224. Powell, A. R., F. M. Lever and R. E. Wallpole: The extraction and refining of germanium and gallium. J. appl. Chem. **1**, 541 (1951).
225. Preuss, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methode. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. Z. angew. Mineralog. **3**, 8 (1940).
226. Pugh, W.: Salt of germanic acid. J. chem. Soc. [London] **1926**, 2828.
227. — The hydrolysis of sodiumgermanate and the dissociation constants of germanic acid. J. chem. Soc. [London] **1929**, 1994.
228. — The sulphides of germanium. J. chem. Soc. [London] **1930**, 2369.
229. Raju, N. A., and G. G. Rao: Fluorometric detection and estimation of germanium. Nature [London] **174**, 400 (1954).
230. Reiss, H.: Mathematical Methods for Zone-Melting Processes. Trans. AIME **200**, 1053 (1954). J. Metals (September 1954).
231. Richter, H., u. O. Fürst: Amorphes Germanium. Z. Naturforsch. **6a**, 38 (1951).
232. Rochow, E. G.: Organic compounds of germanium. The direct synthesis from elementary germanium. J. Amer. chem. Soc. **69**, 1729 (1947).
233. — Dimethylgermaniumsulfid and dimethylgermaniumoxide. J. Amer. chem. Soc. **70**, 1801 (1948).
234. —, R. Didtschenko and R. C. West jr.: Propylgermaniumtrichloride: The question of pyrolysis and isomerization in the direct synthesis of organo germanium compounds. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5486 (1951).
235. Rose, F. W. G., and E. W. Timmins: A method of estimating impurity concentrations in germanium. Proc. physic. Soc. B **66**, 984 (1953).
236. Royen, P., u. R. Schwarz: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIII. Mitt. Calciumgermanide und ungesättigte Ge-Hydride. Z. anorg. allg. Chem. **211**, 412 (1933).
237. — — Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIV. Die Eigenschaften der Polygermene $(GeH_2)_x$. Z. anorg. allg. Chem. **215**, 288 (1933).
238. Ruttewit, K., u. G. Masing: Über die Legierungen des Germaniums mit Wismut, Blei, Antimon, Eisen und Nickel. Z. Metallkunde **32**, 52 (1940).
239. Searcy, A. W.: The vapor pressure of germanium. J. Amer. chem. Soc. **74**, 4789 (1952).
240. —, and R. J. Peavler: The preparation and properties of molybdenum-germanium-compounds. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5657 (1953).
241. — — and H. J. Yearian: Preparation of Mo_3Ge and determination of its structure. J. Amer. chem. Soc. **74**, 566 (1952).
242. Sebba, F.: The liquid-vapor equilibrium as a function of temperature for the system arsenic trichloride-germaniumtetrachloride. J. chem. Soc. [London] **1951**, 1975.
243. —, and W. Pugh: The extraction of gallium and germanium from germanite. J. chem. Soc. [London] **1937**, 1371.
244. Schleicher, A.: Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Z. analyt. Chem. **101**, 241 (1935).
245. Schmidt, H., Ch. Blohm u. G. Jander: Solvolysereaktionen in Essigsäureanhydrid. Angew. Chem. A **59**, 233 (1947).
246. Schneider, W. A., u. E. B. Sandell: Photometric determination of traces of germanium after carbon tetrachloride extraction. Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 263.
247. Schubert, K., u. G. Brandauer: Das System Kupfer—Germanium. Naturwiss. **39**, 208 (1952).
248. — — Das System Kupfer—Germanium. Z. Metallkunde **43**, 262 (1952).

249. SCHUMACHER, E. E.: Metallurgy behind the decimalpoint. J. Metals **188**, Trans. AIME 1097 (1950).
250. SCHUMB, W. C., and D. W. BRECK: Some metathetical reactions of the gaseous fluorides of group IV. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1754 (1952).
251. —, and C. M. SAFFER: Some metathetical reactions of the gaseous fluorides of group IV. J. Amer. chem. Soc. **63**, 93 (1941).
252. SCHWARZ, R.: Die Chemie des Germaniums mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu den Nachbarelementen. XII. Mitt. zur Chemie des Germaniums. Chemie **55**, 43 (1942).
253. — Beiträge zur Chemie des Germaniums. Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2477 (1929).
254. —, u. E. BARONETZKI: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XX. Über Germaniummonochlorid und Germaniumhexachlorid. Z. anorg. allg. Chem. **275**, 1 (1954).
255. —, u. G. ELSTNER: Beiträge zur Chemie des Germaniums. 15. Mitt. Das Zustandsdiagramm Germanium—Kupfer. Z. anorg. allg. Chem. **217**, 289 (1934).
256. —, u. E. HASCHKE: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIX. Mitt. Über die Polymorphie des Germaniumdioxydes. Z. anorg. allg. Chemie **252**, 170 (1943).
257. —, u. F. HEINRICH: Beiträge zur Chemie des Germaniums. IX. Über die Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Z. anorg. allg. Chem. **205**, 43 (1932).
258. — — Beiträge zur Chemie des Germaniums. XII. Mitt. Trichlorogerman und Germaniumoxychlorid. Z. anorg. allg. Chemie **209**, 273 (1932).
259. — — u. E. HOLLSTEIN: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XVII. Mitt. Über das elektrochemische Verhalten des Germaniums. Z. anorg. allg. Chem. **229**, 146 (1936).
260. —, u. E. HUF: Beiträge zur Chemie des Germaniums. VIII. Mitt. Über das Germaniumdioxyd. Z. anorg. allg. Chem. **203**, 188 (1931).
261. —, P. W. SCHENK u. H. GIESE: Beiträge zur Chemie des Germaniums. Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 362 (1931).
262. —, u. W. REINHARDT: Weitere organische Germaniumverbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1743 (1932).
263. —, u. P. W. SCHENK: Germanium-Stickstoff-Verbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 296 (1930).
264. —, u. H. GIESE: Sulfo- und Pergermanate. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 778 (1930).
265. — — Komplexverbindungen des Germaniums. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2428 (1930).
266. —, u. E. SCHMEISSER: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XVI. Über das Phenylgermanium. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 579 (1930).
267. —, u. G. TRAGESER: Beiträge zur Chemie des Germaniums. X. Mitt. Über Aluminiumgermanate. Z. anorg. allg. Chem. **208**, 65 (1932).
268. SILBERMINZ, W. A., A. K. RUSSANOW u. W. M. KOSSTRIKIN: Zur Frage über die Verbreitung des Germaniums in fossilen Kohlen. W. J. WERNADSKI-Festschrift (russ.) **1**, 169 (1936) (ref. C. B. **1938**, I, 1709).
269. ŠIMEK, B. G.: Der Germaniumgehalt der Kohle des Ostrau-Karwiner Reviers. Chem. Listy Vědu průmysl **34**, 181 (1940) (ref. C. B. **1942**, II, 382).
270. SISLER, H. H., H. H. BATEY, B. PFAHLER and R. MATTAIR: Phase studies of some group IVa tetrahalide-aliphatic ether systems. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3821 (1948).

271. Sisler, H. H., and J. C. Cory: Molecular addition compounds of the group IVa tetrachlorides with diphenyl ether and anisole. J. Amer. chem. Soc. **69**, 1515 (1947).
272. — B. Pfahler and W. J. Wilson: Addition compounds of the group IVa tetrachlorides with arsenic trichloride. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3825 (1948).
273. — W. J. Wilson, B. J. Gibbins, H. H. Batey, B. Pfahler u. R. Mattair: Phase studies of some group IVa tetrachloride aromatic ether systems. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3818 (1948).
274. Skinner, H. A.: Revision of some bond energy values and the variation of bond energy with bond length. Trans. Faraday Soc. **41**, 645 (1945 .
275. Smales, A. A., and B. D. Plate: Determination of submicrogram quantities of arsenic by radioactivation and application to germanium oxide. Analytic. Chem. **24**, 717 (1952).
276. Spenke, E.: Elektronische Halbleiter. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.
277. Stadnichenko, I., K. J. Murata, P. Zubovic and E. L. Hufschmidt: Concentration of germanium in the ash of American coals. U.S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. **272**, 1—34. Washington, D.C.: Government Printing Office 1953.
278. Stöhr, H., u. W. Klemm: Über Zweistoffsysteme mit Germanium. Z. anorg. allg. Chem. **241**, 305 (1939).
279. — — Über Zweistoffsysteme mit Germanium. Z. anorg. allg. Chem. **244**, 205 (1940).
280. Straumanis, M. E., and E. Z. Aka: Lattice parameters coefficients of thermal expansion, and atomic weights of purest silicon and germanium. J. appl. Physics **23**, 330 (1952).
281. Szekely, G.: Electrodeposition of Germanium. J. electrochem. Soc. **98**, 318 (1951).
282. — Determination of traces of copper in germanium by activation analysis. Analytic. Chem. **26**, 1500 (1954).
283. Tabern, D. L., W. H. Orndorff and L. M. Dennis: Germanium. XII. Tetra alkyl and tetra arylcompounds of germanium. Germaniumtetrahexyl. J. Amer. chem. Soc. **47**, 2039 (1925).
284. —, and E. F. Shelberg: Determination of metals in organic combination. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **4**, 401 (1932).
285. Tannenbaum, A., A. J. Goss and W. G. Pfann: Purification of antimony and tin by a new method of zone melting. Trans. AIME **200**, 762 (1954). J. Metals (June 1954).
286. Tchakirian, A.: Dosage titrimétrique de l'acide germanique, étude de quelques formes hydratées de cet acids et de ses sels. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **187**, 229 (1928).
287. — Contribution de la chimie du germanium et essai d'unification des theories et de la chimie minérale. Ann. Chimie **12**, 415 (1939).
288. — Les acides mannito-germanique-, zirconique et ferrique. Bull. Soc. chim. France **10**, 98 (1943).
289. —, et P. Bévillard: Réactifs spécifiques du germanium. C. R. hebd. Séances. Acad. Sci. **223**, 256 (1951).
290. —, et P. Souchay: Contribution à l'étude des heteropolyacides tungstiques. VII. Sur les germanotungstiques. Ann. Chimie [12] **1**, 232 (1946).
291. Thomas, J. S., and W. W. Southerwood: The action of amines and of certain other organic bases on germaniumtetrachlorid. The structure of germaniumimid. J. chem. Soc. [London] **1931**, 2083.

292. TRENDELENBURG, F.: Die Bedeutung chemisch reiner Ausgangsstoffe für die Festkörperforschung. Angew. Chem. **66**, 520 (1954).
293. TROST, W. R.: Addition compounds of the IV-halides. I. Triethylamin and the tetrachlorides of silicon, germanium, tin, and titanium. II. Ethylamine and the tetrachlorides of silicon germanium, tin, and titanium. Canad. J. Chem. **30**, 835 (1922).
294. TURNER, A. H.: Chemical analysis by x-rays. Chem. Engng. Mining Rev. **20**, 361 (1928).
295. URBAIN, G.: Analyse spectrochimique des blendes. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **149**, 602 (1909).
296. *U.S. Dep. Interior, Bur. Mines:* Mineral Yearbook. Washington, D. C.: Government Printing Office 1949.
297. VALENTA, P., u. P. ZUMAN: Use of complexones in chemical analysis. XXXI. The polarography of germanium. Analytica chim. Acta [Amsterdam] **10**, 591 (1954).
298. VARTAPETIAN, O., et A. TCHAKIRIAN: Étude physico-chimique de l'acide germanitartrique en solution aqueuse. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **236**, 81 (1953).
299. VISTELIUS, A. B.: New verification of the observations of GOLDSCHMIDT on the rôle of germanium in mineral coal. Doklady Akad. Nauk. SSSR. **58**, 1455 (1947) (ref. C. A. **1952**, 7304g).
300. WAGNER, C.: Theoretical analysis of diffusion of solutes during the solidification of alloys. Trans. AIME **200**, 154 (1954). J. Metals (Feb. 1954).
301. WALLBAUM, H. J.: Intermetallische Verbindungen des Germaniums. Naturwiss. **32**, 76 (1944).
302. WEIBKE, F.: Zur Systematik der Bronzen. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15**, 321 (1936).
303. WEISSLER, A.: Determination of Ge in steel. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 311 (1944).
304. WELKER, H.: Neue halbleitende Verbindungen. Z. Naturforsch. **7a**, 744 (1952).
305. WILLARD, H. H., and C. W. ZUELKE: Gravimetric and volumetric determination of Ge. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 322 (1944).
306. WINKLER, CL.: Mitteilungen über das Germanium. J. prakt. Chem. [2], **34**, 177 (1886).
307. ZELZMANN, A. H., and G. C. FITZGIBBON: Physical properties of the deutero-germans. J. Amer. chem. Soc. **76**, 204 (1954).
308. ZINTL, E., u. H. KAISER: Über die Fähigkeit der Elemente zur Bildung negativer Ionen. Z. anorg. allg. Chem. **211**, 113 (1933).
309. ZUMBUSCH, M., M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 90. Germaniumphosphide. Z. anorg. allg. Chem. **242**, 237 (1939).
310. ZWICKER, U., E. JUAN u. K. SCHUBERT: Das System Mangan—Germanium. Z. Metallkunde **40**, 433 (1949).

(Abgeschlossen im Mai 1955.)

Dr. EKKEHARD GASTINGER, Centre National d'Études des Télécommunications, Paris-Issy-les-Moulineaux.