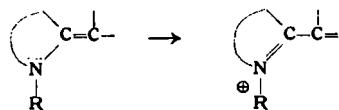
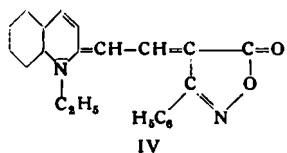


Das Absorptionsmaximum von z. B. I sollte daher bei $\frac{\lambda_{\text{II}} + \lambda_{\text{III}}}{2}$ liegen. In Wirklichkeit absorbiert I aber kurzwelliger. Die Abweichung („Deviation“) vom geforderten Wert hängt von der Natur der Heterobase und der Ketomethylen-Verbindung ab. Unter „Basizität“ eines Hetero-Ringes wird hier die Tendenz verstanden, Elektronen nach



in das konjugierte System hineinzuschicken. Für die „Acidität“ der Keto-methylen-Verbindungen gilt das Umgekehrte. Bei Kombination von Ringen wachsender Basizität mit der gleichen, schwach sauren Keto-methylen-Verbindung nimmt die „Deviation“ ab, d. h. hier ist stets die unpolare Grenzstruktur energieärmer. Entspr. lässt sich beobachten, wenn bei konstanter, schwacher Heterobase der Keto-methylen-Ring variiert wird. Durch Kombination eines stark basischen Hetero-Ringes mit einer stark sauren Methylen-Komponente wie z. B. in IV, entsteht ein Meroeyanin, welches in Pyridin unter Bevorzugung der unpolaren Grenzstruktur eine starke



„Deviation“ zeigt. Auf Zusatz von Wasser tritt enorme Solvatochromie auf, bei der unter bathochromer Verschiebung schließlich ein „isoenergetischer Punkt“ erreicht wird. Bei weiterem Wasseraufzusatz hypsochrome Verschiebung wegen Bevorzugung der polaren Grenzstruktur. Die Änderung der Extinktion wird bei diesem Vorgang als besonders charakteristisch angesehen. Der Solvatochromiumfang ist bei Farbstoffen mit bevorzugter polarer Grenzstruktur besonders groß; er steigt außerdem mit zunehmender Kettenlänge. [VB 709]

GDCh-Ortsverband München

Am 28. Juni 1955

H. KREBS, Bonn: Neue Probleme der anorganischen Kristallchemie.

Die für die organische Chemie allgemein anerkannte Resonanzlehre (Mesomerie) lässt sich auf anorganische Kristallgitter sinngemäß übertragen.

In einem Steinsalzgitter haben die p-Elektronenpaare des Anions das Bestreben, die bei der Ionisation frei gewordenen Quantenzustände am Kation durch homöopolare Bindung wieder zu besetzen. Im SrS z. B. kann in allen mesomeren Strukturen nur jeweils eines der ein Sr^{2+} umgebenden S^{2-} eine solche Bindung eingehen, da am Sr^{2+} nur ein s-Quantenzustand zur Verfügung steht. Im PbS hingegen sind am Pb^{2+} drei p-Quantenzustände frei, in der Hälfte aller möglichen Strukturen ist eine Bindung $\text{Pb}-\text{S}$ homöopolar. Entlang den Gittergeraden [100] entstehen so Resonanzketten, die bis auf die Anordnung der Elektronen ($\text{p}\sigma$ -Typ statt $\text{p}\pi$) denen in organischen konjugierten Systemen analog sind. Schwarze Farbe und Halbleitereigenschaften des PbS sind daher ähnlich zu deuten wie die entspr. Eigenschaften des Graphits.

Isoelektronisch mit dem PbS sind die Elemente As, Sb und Bi, die daher in steinsalzhähnlichen Gittern kristallisieren. In den Zintl-Phasen vom Typ des MgTl bilden die Tl^{2-} ein primitiv kubisches Gitter mit Resonanzketten entlang den Gittergeraden [100]. Im LiTl und LiHg sind die Quantenzustände wie im H_3^+ -Ion nicht voll besetzt. Mehr als 1 Elektron pro Quantenzustand führt im LiBi zu einer tetragonalen Verzerrung des Gitters (p-Elektronenpaar des Bi- entlang [001] ausgerichtet). Im hexagonalen Selen, mit seinem steinsalzhähnlichen Gitter alternieren auf Geraden schräg zu den Schraubenachsen zwei p-Elektronen, die zwei Atome miteinander verbinden, mit einem einsamen p-Elektronenpaar. Hier tritt Resonanzbindung auf mit vier Elektronen in drei p-Quantenzuständen (vgl. He_3^+ -Ion).

Im TiC gehen die d-Elektronen der Dreiergruppe (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) Resonanzbindungen vom π -Typ mit den p-Elektronen des Kohlenstoffs ein. Im NbO^1 bedingen Resonanzbindungen vom σ -Typ zwischen den beiden d-Elektronen der Zweiergruppe und den beiden p-Elektronen des Sauerstoffs eine quadratische Umgebung

¹⁾ G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 1 [1941].

eines jeden Atoms. Die d-Elektronen der Dreiergruppe am Nb und p-Elektronen sowie p-Elektronenpaare am Sauerstoff betätigten Resonanzbindungen (teilweise 3 Elektronen auf 2 Quantenzustände), die den ausgeprägten Antiferromagnetismus der Verbindung zur Folge haben. Stoffe wie TiO und TiN^2 mit ihrer ausgeprägten Lückenstruktur und großen Phasenbreite stellen dann Übergangsglieder zwischen TiC und NbO dar³⁾. [VB 708]

GDCh-Ortsverband Bonn

Am 21. Juni 1955

H. J. ANTWEILER, Bonn: Bewegungen des Elektrolyten durch Gleich- und Wechselströme.

An flüssigen Elektroden treten schnelle Bewegungen des Elektrolyten auf, wenn an den Elektroden Flächen mit unterschiedlicher Grenzflächenspannung entstehen: Elektrolyt und Elektrode bewegen sich von niedriger zur hohen Grenzflächenspannung („Maxima“ der Polarographie). An Gefäßwänden wird ferner außer der üblichen elektro-osmotischen Strömung eine zweite – quer dazu gerichtete – Bewegung des Elektrolyten beobachtet, wenn Flächen mit unterschiedlichem elektrokinetischen Potential aneinanderstoßen („ β -disturbance“ der Elektrophorese). Eine dritte Bewegungsart wurde gefunden, wenn bei Gleich- oder Wechselstromelektrolysen benachbarte Flüssigkeitselemente mit unterschiedlichen Stromdichten belastet werden; der Elektrolyt bewegt sich vom Ort niederer Stromdichte zum Ort höherer Stromdichte. Es ist gleichgültig, ob Stromdichtegradient durch einen Konzentrationsgradienten oder durch eine geeignete Querschnittsveränderung des Stromleiters hervorgerufen wird.

Werden z. B. in ein Becherglas mit n/100 Kaliumchlorid-Lösung Elektroden eingeführt und wird zwischen den Elektroden mit einer feinen Kapillare ein Tropfen destillierten Wassers zum Schweben gebracht, so wird der Tropfen beim Einschalten des Stromes zu einer Linse quer zur Strombahn auseinandergezogen. Umgekehrt wird in destilliertem Wasser ein Tropfen n/50 Kaliumchlorid-Lösung in Richtung der Strombahnen momentan auf das vier- bis fünfzehnmal vergrößert (er vergrößert seinen Radius längs der Strombahn und verkürzt ihn quer zur Strombahn). Wird in einem Standzylinder n/100 Kaliumchlorid-Lösung mit destilliertem Wasser überschichtet und in der Überschichtungsschicht zwei Elektroden angebracht, sobiegt die Überschichtungsschicht beim Einschalten des Stromes um etwa einen Millimeter nach unten durch. Wenn durch Blenden in Elektrolyten der Querschnitt scharf verengt wird, dann werden beim Stromdurchgang an den Verengungsstellen ebenfalls Elektrolytbewegungen bis zu einer Geschwindigkeit von einigen mm/sec beobachtet.

Eine Deutung der Elektrolytbewegungen nach Größe und Richtung kann aus der elektrodynamischen Grundgleichung für die Anziehungskraft (k) zweier paralleler, stromdurchflossener Leiter der Länge l im Abstand r gewonnen werden:

$$k = 2 i_1 i_2 l r^{-1}$$

i_1 und i_2 sind die Stromstärken in dem einen und dem anderen Leiter. Wenn man im stromdurchflossenen Elektrolyten ein beliebiges Raumelement betrachtet, so wird es von den beiden – quer zur Stromrichtung – benachbarten Raumelementen angezogen; die Kraft zum benachbarten Raumelement größerer Stromdichte ist größer als zum benachbarten Raumelement kleinerer Stromdichte; es bleibt somit eine resultierende Kraft zur größeren Stromdichte, die als Ursache der „Stromdichtegradientenströmungen“ anzusehen ist. [VB 719]

GDCh-Ortsverband Aachen

Am 28. Juni 1955

H. DRESIA, Aachen: Über eine radiologische Betriebsanalyse von Kaliumsalzen.

^{40}K , das in allen Kalium-Vorkommen mit einer Häufigkeit von 0,012 % auftritt, ist ein β -Strahler. Durch Messung der emittierten β -Strahlung mit β -Flüssigkeitszählrohren lässt sich das Kalium in Lösungen verhältnismäßig genau (ca. 1 % Meßfehler) und schnell quantitativ bestimmen. Die chemische Zusammensetzung der Lösungen hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Messungen. Die Abhängigkeit von der Dichte der Lösung kann durch wenige Eichmessungen mit Reinsubstanzen quantitativ erfasst werden. Mit Hilfe von zwei oder mehreren großen

²⁾ P. Ehrlich, Z. anorg. allg. Chem. 259, 1 und 260, 19 [1949].

³⁾ Vgl. eingehendere Veröffentlichungen: H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 278, 82 [1955] und Acta Cryst. im Druck; H. Krebs und W. Schottky in: „Halbleiterprobleme“, Vieweg, Braunschweig 1954, S. 25.