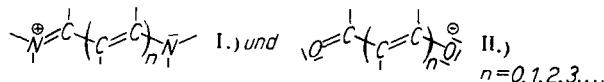


GDCh-Ortsverband Unterfranken

Würzburg, am 8. Februar 1961

G. SCHEIBE, München: Zur Konstitution von Farbstoffen und ihrer angeregten Zustände.

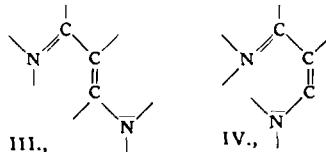
Zwischen Kation- und Anionfarbstoffen mit einem Chromophor der allgemeinen Formel



besteht in der Lichtabsorption kein prinzipieller Unterschied. Dies weist darauf hin, daß die Elektronen, die für die Lichtabsorption verantwortlich sind, nicht unter der Wirkung der Überschuß-Ladung stehen.

Der Unterschied in der Lage der Farbstoffbande bei entsprechenden Kation- und Anion-Farbstoffen verringert sich mit der Länge der Methin-Kette oder auch wenn die $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe Teil eines aromatischen Ringes (Pyridin, Chinolin, Pyrylium) ist, bis nahe Null.

Das Integral über die gesamte Absorptionsbande (Übergangsmoment) ist dagegen in charakteristischer Weise von der sterischen Anordnung der Kette abhängig, so daß gestreckte (I, II), halbgedrehte (III) und Ringform (IV) eindeutig zugeordnet werden können.



Wie bereits gezeigt¹⁾, kann die längstwellige Farbstoffbande als erstes Glied einer *Rydberg*-Serie aufgefaßt werden, auf die im Abstand von ca. 3,4 eV die Ionisierung folgt. Auf diese Weise lassen sich die Sensibilisierungs- und Desensibilisierungswirkung bestimmten Farbstoffen auf das photographische Silberbromidkorn verstehen²⁾.

Im Rahmen einer Erweiterung des zweiten *Hückel*schen Näherungsverfahrens läßt sich, wie *Hartmann* kürzlich zeigen konnte³⁾, die Molekül-unabhängige Lage des ersten angeregten Zustandes verstehen, wenn neben dem 2p- auch 3p-Zustände der Kohlenstoffatome berücksichtigt und die Resonanzintegrale als Parameter geeignet gewählt werden. *E. Ruch* konnte mit einem physikalisch plausiblen Ansatz über das Ersatzpotential ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale ableiten, wodurch es möglich wird, p-Zustände bis zu beliebig großer Hauptquantenzahl zu berücksichtigen und damit neben der Lage des ersten Anregungszustandes die Energien der ganzen *Rydberg*-Serien ohne Parameter theoretisch abzuleiten⁴⁾. [VB 438]

Chemische Gesellschaft in Bonn

am 31. Januar 1961

E. RUCH, München: Beiträge zur Theorie des Einelektronenmodells für ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die *Scheibesche* Feststellung⁵⁾, daß die Spektren von vielen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindungen als *Rydberg*-Serien von großer Wasserstoff-Ähnlichkeit zu verstehen sind, wurde auf der Basis des Einelektronenmodells theoretisch untersucht. Dabei wurde von der unlängst von *Hartmann*⁶⁾ gegebenen Erweiterung des zweiten *Hückel*schen Näherungsverfahrens Gebrauch gemacht, mit der es *Hartmann* erstmals gelang, unter Verwendung von drei Resonanzintegralen als Parametern die Konsequenz der Wasserstoff-Ähnlichkeit bezüglich des ersten Anregungszustandes, die Tatsache nämlich, daß die Energie dieses Zustandes von der Ionisierungsgrenze einen von dem speziellen Molekül fast unabhängigen Abstand hat, theoretisch zu beschreiben.

Durch Verwendung einfacher, physikalisch zwingender Annahmen über die Natur des Abschirmfeldes im Einelektronenmodell gelingt es, ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale β_{ZV} abzuleiten, mit dem es möglich wird, in der erweiterten Theorie p-Zustände bis zu beliebig hoher Quantenzahl mit zu berücksichtigen. Die Diskussion des entsprechenden Säkularproblems wird damit in allgemeiner Weise ohne Bezugnahme auf Parameter durchführbar.

- ¹⁾ G. Scheibe, J. Kern u. F. Dörr, Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].
- ²⁾ G. Scheibe u. F. Dörr, Bayr. Akademie d. Wiss. Sitzungsber. 1959, S. 183.
- ³⁾ H. Hartmann, Z. Naturforsch. 15a, 993 [1960].
- ⁴⁾ E. Ruch, Vortrag Bonn Chem. Ges. 31. 1. 1961 siehe das folgende Referat.
- ⁵⁾ Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].
- ⁶⁾ Z. Naturforsch. 15a, 993 [1960].

und ergibt ein Energiespektrum, das, entsprechend den *Hückel*-Zahlen des jeweiligen Moleküls, in Serien von *Rydberg*-artigem Charakter getrennt erscheint, einschließlich der näherungsweisen Konstanz des ersten Anregungszustandes. Damit ist die *Scheibesche* Beobachtung theoretisch geklärt. Mit Einführung eines Parameters wird die Theorie – im Gültigkeitsbereich des Einelektronenmodells – quantitativ, und es sind die Voraussetzungen für eine verfeinerte Behandlung des Spektrums durch explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung gegeben. Ebenso scheint der Einfluß von Heteroatomen quantitativ erfaßbar. [VB 439]

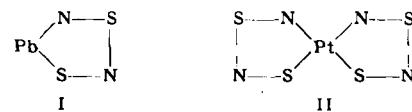
Anorganisches Kolloquium TH. Aachen

am 7. Februar 1961

JOHANNES WEISS, Heidelberg: Die Struktur der Metallthionitrosyl-Verbindungen.

Tetraschwefel-tetranitrid, S_4N_4 , bildet, wie vor allem von M. Becke-Goehring und Mitarbeitern gezeigt wurde¹⁾, mit vielen Metallderivaten „Metallthionitrosyl-Verbindungen“. Wir kennen im wesentlichen drei Typen. Die Struktur je eines typischen Vertreters jeder Klasse wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.

Typ 1) PbN_2S_2 , TiN_2S_3 , AgN_2S_2 , CuN_2S_2 . Bestimmt wurde die Struktur des Ammoniakates der Bleiverbindung: $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$. Das PbN_2S_2 -Molekül hat den ebenen Bau I.



Typ 2) $\text{SbCl}_5\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{MoCl}_5\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{TiCl}_4\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{VCl}_4\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{WCl}_4\text{S}_4\text{N}_4$. Die Struktur des $\text{SbCl}_5\text{S}_4\text{N}_4$ wurde bestimmt: Sb ist oktaedrisch von 5 Cl und einem N umgeben. Das N-Atom gehört einem S_4N_4 -Ring an, der aber gegenüber dem ursprünglichen Ring deformiert ist. Bei diesem Typ handelt es sich um Verbindungen der *Lewis*-Base S_4N_4 mit *Lewis*-Säuren.

Typ 3) Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2$ ($\text{Me} = \text{Ni, Co, Pd, Pt}$). Bestimmt wurde die Struktur der Platin-Verbindung II.

Das Molekül ist vollkommen eben. Die Wasserstoff-Atome sind natürlich bei der Strukturbestimmung nicht zu sehen. Um deren Position mit Sicherheit festzustellen, wurde versucht, im Nickel-Komplex die Wasserstoff-Atome zu ersetzen. Es konnte die Mono- und die Dimethyl-Verbindung hergestellt werden. Bei der Dimethyl-Verbindung soll durch eine Strukturbestimmung die Lage der Methyl-Gruppen und damit die ursprüngliche Position der H-Atome bestimmt werden.

In allen bekannten „Metallthionitrosyl-Verbindungen“ ist entweder der S-N-Achtring erhalten geblieben oder es sind S_2N_2 -Bruchstücke am Metall gebunden. Verbindungen, die isolierte SN-Gruppen enthalten, sind nicht bekannt. [VB 448]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 14. Februar 1961*

K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld: Chemische Analyse mit Hochfrequenz.

Nach kurzer Erläuterung der grundsätzlichen Zusammenhänge wurde über Ergebnisse von H.-B. Rieke²⁾ zur Theorie des sog. Ausschlagverfahrens bei Verwendung kapazitiver Meßzellen berichtet, ferner über neue Anwendungen bei Titrationen von Polyelektrolyten, bei Titrationen von Alkalimethoxyden in Methylformamid und bei kolloidchemischen Problemen. Untersuchungen zur Kinetik des *Bayer*-Ausrührprozesses ergaben nach Messungen von K. Thies³⁾ Reaktionen zweiter Ordnung (zwischen 30 bis 70 °C in übersättigten Lösungen in 3 n Natronlauge; kaustisches Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,673$). Erste Beobachtungen über Heterogenreaktionen bei Reduktion von Metalloxyden mit Kohle oder Metallsulfiden stammen von G. Rohr⁴⁾. Gearbeitet wurde bei Temperaturen bis zu 800 °C; speziell untersucht wurden Reduktionen von Blei- und Kupferoxyd. Vortr. berichtete ferner über die praktische Ver-

¹⁾ Vgl. M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen. *Scientia Chimica*, Bd. 9, Akademieverlag Berlin.

²⁾ Desgleichen vorgetragen vor dem GDCh-Ortsverband Braunschweig am 31. Jan. 1961.

³⁾ H.-B. Rieke u. K. Cruse, Z. Instrumentenkunde 68, 293 [1960]; 69, 11 [1961] sowie 69, Heft 2 (im Druck).

⁴⁾ K. Thies, Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal 1961.

⁴⁾ G. Rohr, Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal 1961.