

Berücksichtigung erhöht sich der Wert von F von 96484,8 auf 96488,7 internat. Coulomb. Mit dem früheren Atomgewicht des Silbers erhält man 96497,6 internat. Coulomb, bezogen auf $O = 16$, und 96493,5 internat. Coulomb, bezogen auf $^{12}C = 12$. Bei diesen Zahlen ist gleichfalls die Einschlüsse des Silbers berücksichtigende Korrektur angebracht.

Bekanntlich erhält man mit dem Jodvoltameter einen höheren Wert für F als mit dem Silbervoltameter. Der Unterschied beträgt nach *Birge* (a.a.O.) $9,0 \pm 6,7$ internat. Coulomb. Berechnet man F , von den gleichen experimentellen Daten wie *Birge* ausgehend, jedoch unter Einsetzung des in Tabelle 1 angeführten Wertes für das Atomgewicht des Jods, so erhält man $F = 96498,5 \pm 1,8$ internat. Coulomb, bezogen auf $^{12}C = 12$. Der Unterschied gegenüber dem mit dem Silbervoltameter bestimmten Wert beträgt $9,8 \pm 3,2$ internat. Coulomb; er ist also nicht wesentlich größer als früher. Dies liegt

daran, daß nicht nur der Wert für das Atomgewicht des Silbers, sondern auch der für das Atomgewicht des Jods geändert worden ist. Infolgedessen hat sich, ebenso wie beim Silber, auch der mit dem Jodvoltameter bestimmte Wert für F über den Betrag hinaus erniedrigt, der aus der Umrechnung auf die neue Basis entspringt.

Durch Mittelung aus den silber- und jodvoltametrisch bestimmten Werten, ergibt sich, wenn man hierbei jedem der beiden ein dem mittleren experimentellen Fehler umgekehrt proportionales Gewicht beilegt, bezogen auf $^{12}C = 12$:

$$F = 96494,5 \pm 1,5 \text{ internat. Coulomb}$$

oder:

$$F = 26,8040 \pm 0,0004 \text{ internat. Amperestunden} = 96478,6 \pm 1,5 \text{ abs. Coulomb} = 9647,86 \pm 0,15 \text{ abs. e. m. E.} = (2,89236 \pm 0,00005) \cdot 10^{14} \text{ abs. e. s. E.}$$

Eingegangen am 1. Dezember 1961 [A 177]

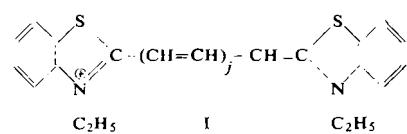
ZUSCHRIFTEN

Oszillatorenstärken cis-trans-isomerer Cyanin-Farbstoffe

Von Prof. Dr. Hans Kuhn

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

In einer Arbeit von *Scheibe, Friedrich und Hohlneicher* [1] wurden die Oszillatorenstärken cis-trans-isomerer Polymethinfarbstoffe unter Zugrundelegung eines von uns angegebenen Näherungsverfahrens berechnet [2]. Dabei wurde ein Faktor 2 weggelassen (der der Tatsache Rechnung trägt, daß im obersten besetzten Elektronenzustand zwei Elektronen sind) mit dem Hinweis, daß dieser Faktor nicht überzeugend eingeführt sei. Unser Vorgehen war jedoch unter Zugrundelegung antimetrisierter Mehrelektronenwellenfunktionen eingehend begründet worden [3]. Der Faktor 2 wirkt sich auf die Ergebnisse maßgebend aus; die experimentellen Befunde sind deshalb erneut zu diskutieren.



In Tabelle 1 sind für Dibenzothiazol-Farbstoffe (I) die in cit. [2] (mit Berücksichtigung des Faktors 2) berechneten f -Werte den experimentellen Werten von *Scheibe* et al. gegenübergestellt. Für große Werte von j ist eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen, dagegen ergeben sich für $j = 0$ und 1 theoretisch etwas zu große f -Werte.

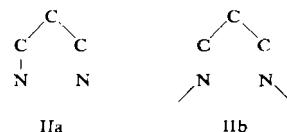
j	f_{exp} (nach cit. [1])	f_{theor} (nach cit. [2])	f_{theor} (nach zweidimens. Elektronengasmmodell)
0	0,8	1,36	1,05
1	1,0	1,77	
2	1,8	2,2	
3	2,5	2,6	2,3

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete f -Werte

Der Grund für die Abweichung ist der, daß das einfache Modell von cit. [2] (Beschreibung der π -Elektronen durch eindimensionale Sinuswellen) zu ungenau ist und daß sich diese Ungenauigkeit bei kurzen Ketten besonders stark bemerkbar

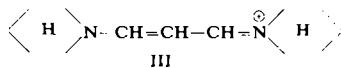
macht. Wir haben daher für die Fälle $j = 0$ und $j = 3$ die Berechnung von f unter Zugrundelegung des zweidimensionalen Elektronengasmmodells [4] wiederholt; im ersten Fall ergibt sich die Oszillatorenstärke $1,05 \pm 0,04$, im zweiten die Oszillatorenstärke $2,3 \pm 0,1$. Diese Werte folgen sowohl bei Berücksichtigung als auch bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschieds zwischen C und N. Der erste Wert (1,05) liegt zwischen den experimentellen Werten 0,8 (nach *Scheibe* [1]) und 1,1 (nach *Brooker*, siehe [2]). Der zweite Wert (2,3) ist nur wenig kleiner als der experimentelle Wert nach *Scheibe* (2,5) und deutlich größer als der experimentelle Wert nach *Brooker* (1,6) (nach *Scheibe* [1] ist der Unterschied zwischen diesen experimentellen Werten auf eine teilweise Zerstörung des Farbstoffs im Falle der Messungen von *Brooker* zurückzuführen). Der erste f -Wert 1,05 ist für eine Anzahl weiterer von *Scheibe* et al. untersuchter Trimethincyanine zu erwarten; tatsächlich wurden Werte zwischen 0,78 und 1,00 beobachtet [1].

Scheibe et al. haben Trimethincyanine hergestellt, die in der cis-Konfiguration festgelegt sind, und beobachtet, daß die f -Werte zwischen 0,23 und 0,27 liegen. Andererseits stellten sie fest, daß der nach cit. [2], jedoch unter Weglassung des Faktors 2, berechnete f -Wert 0,25 beträgt, also mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt. Um die bei Mitberücksichtigung des Faktors 2 auftretende Diskrepanz aufzuklären, haben wir den f -Wert nach dem Näherungsverfahren von cit. [2] auf Grund des Modells IIa berechnet und den f -Wert 0,34 erhalten. Der *Scheibesche* Wert (0,5 nach Mitberücksichtigung des Faktors 2) wurde dagegen aus dem Modell IIb errechnet [5]. Während in den in cit. [2] diskutierten Fällen das Ergebnis praktisch nicht davon abhängt, ob das Gerüst an den N-Atomen als abgewinkelt betrachtet wird oder nicht, wirkt sich hier dieser Unterschied in den Annahmen empfindlich aus.



Auf Grund des zweidimensionalen Elektronengasmmodells ergab sich bei Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen N und C $f = 0,27 \pm 0,02$ bzw. $f = 0,35 \pm 0,02$. Diese Werte unterscheiden sich nur wenig von den experimentellen Werten von etwa 0,25.

Im Fall von Trimethincyaninen, die in einer halb-cis-Konfiguration fixiert sind, haben Scheibe et al. *f*-Werte zwischen 0,45 bis 0,55 festgestellt. Nach dem zweidimensionalen Elektronengasmodell finden wir bei Mitberücksichtigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C den Wert 0,81. Die noch bestehenden Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen *f*-Werten dürften zum Teil darauf beruhen, daß die Lösungsmittelkorrektur der empirischen *f*-Werte nach Onsager nur eine grobe Näherung darstellt [6]; zum Teil werden sie auf das Vorhandensein aromatischer Ringe an den Enden der Cyaninkette zurückzuführen sein, die in der theoretischen Betrachtung vernachlässigt sind. Im Fall der von Scheibe et al. diskutierten Verbindung III, in der solche Gruppen fehlen, stimmt der beobachtete *f*-Wert (1,00)



mit dem nach dem zweidimensionalen Elektronengasmodell berechneten Wert (1,05) praktisch überein, und der Wert ist größer als der *f*-Wert jedes anderen der untersuchten all-trans-Trimethincyanine. Nach Scheibe et al. stimmen die nach dem Elektronengasmodell berechneten Absolutwerte der Oszillatorenstärken nur zufällig mit den experimentellen Werten überein. Wir haben jedoch an einer großen Zahl von Verbindungen mit starken Bändern festgestellt, daß die nach dem Elektronengasmodell berechneten Oszillatorenstärken selten um mehr als 20 % von den experimentellen Werten abweichen [7], während die nach der MO-Methode berechneten *f*-Werte im allgemeinen um den Faktor 3 bis 5 zu groß sind [8].

Eingegangen am 17. Oktober 1961 [Z 178]

- [1] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 73, 383 (1961).
- [2] H. Kuhn, *Helv. chim. Acta* 34, 1308 (1951).
- [3] H. Kuhn, *J. chem. Physics* 29, 958 (1958).
- [4] H. Kuhn, *Angew. Chem.* 71, 93 (1959); *Fortschr. d. Chemie organ. Naturstoffe* 17, 404 (1959); H. Kuhn, W. Huber, G. Henschig, H. Martin, F. Schäfer u. F. Bär, *J. chem. Physics* 32, 467 (1960).
- [5] G. Scheibe, *Privatmitteilung*.
- [6] Vgl. W. Huber, G. Simon u. H. Kuhn, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [7] H. Kuhn, W. Huber u. F. Bär, *Calcul des Fonctions d'onde Moleculaire*, Edit. Centre National Recherche Sci., Paris 1958, Seite 179; W. Huber, H. Kuhn u. W. Huber, *Helv. chim. Acta* 36, 1597 (1953).
- [8] Vgl. C. Sandorfy: *Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, S. 106.

Neue Stickstoff-Jod-Verbindungen

Von Doz. Dr. J. Jander, Dipl.-Chem. U. Engelhardt und Dipl.-Chem. G. Weber

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg., Anorganische Abteilung

Für eine bereits beobachtete [1, 2], rote N-J-Verbindung haben wir ein neues Darstellungsverfahren gefunden: Sie entsteht aus wenig J_2 ($\leq 0,1$ g) und einem Überschuß von flüssigem NH_3 bei $78^\circ C$ neben NH_4J als schwerlöslicher, feinverteilter Stoff. Die Umwandlung in das bei Verwendung von mehr J_2 (≥ 5 g) direkt entstehende, grüne $NJ_3 \cdot 3NH_3$ [1, 3] erfolgt unter Durchlaufen rostroter, brauner und grünbrauner Zwischenstufen. Der rote Stoff wird nach der Isolierung beim Abpumpen von NH_3 im Hochvakuum zwischen -105 und $-90^\circ C$ schwarz (der Vorgang ist reversibel) und besitzt dann ein N:J-Verhältnis von 1. IR-Aufnahmen zur Strukturaufklärung sind im Gange.

Das braune $NJ_3 \cdot NH_3$ [1] liefert: 1. Bei $-75^\circ C$ mit überschüssigem CH_3NH_2 über eine unlösliche, tiefgrüne Zwischenstufe orangegelbes $CH_3NJ_2 \cdot CH_3NH_2$, wie Analyse und IR-Spektrum zeigen. 2. Bei $-75^\circ C$ mit überschüssigem $(CH_3)_2NH$

das schon auf anderem Wege [4] hergestellte, gelbe $(CH_3)_2NJ$. 3. Bei $-40^\circ C$ mit überschüssigem Pyridin eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Abpumpen des Pyridins bei $-25^\circ C$ $NJ_3 \cdot NH_3$ zurückliefert.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 182]

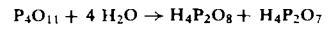
- [1] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 307 (1960).
- [2] J. Jander u. E. Schmid, *Angew. Chem.* 71, 31 (1959).
- [3] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 178 (1957).
- [4] F. Raschig, *Liebigs Ann. Chem.* 230, 223 (1885).

Die Konstitution des Phosphorperoxyds

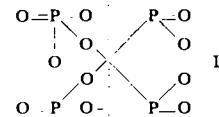
Von Prof. Dr. Peter W. Schenk und Dipl.-Chem. H. Vietzke

Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Das in der Glimmentladung dargestellte violette Phosphorperoxyd [1] besteht aus einer violetten instabilen und einer farblosen, bis etwa $120^\circ C$ stabilen Form. Beide Substanzen geben mit Wasser ausschließlich Peroxydiphosphorsäure, jedoch kein H_2O_2 und keine Peroxymonophosphorsäure. Die violette Form ist offenbar radikalischer Natur, der farblosen kommt die Formel P_4O_{11} zu. Mit Wasser entsteht außer $H_4P_2O_8$ noch $H_4P_2O_7$ nach



wie papierchromatographisch nachgewiesen wurde. Da P_4O_{11} nicht rein dargestellt werden konnte, findet man stets die Umsetzungsprodukte des P_4O_{10} mit Wasser, nämlich Tetrametaphosphorsäure. Diese bildet nach Thilo und Wieker [2] das Hauptreaktionsprodukt des P_4O_{10} mit Wasser, da die beiden gegenüberliegenden Kanten des P_4O_{10} -Tetraeders zuerst aufgebrochen werden, wie Thilo und Wieker begründet haben.



Bei der von uns für das P_4O_{11} angenommenen Struktur I werden alle der $P-O-O-P$ -Bindung benachbarten $P-O-P$ -Bindungen durch die $O-O$ -Gruppe polarisiert und damit leichter hydrolysierbar als die in Formel I links stehende, der $P-O-O-P$ -Kante gegenüberliegende $P-O-P$ -Bindung. Diese bleibt somit bei der Reaktion mit Wasser im $H_4P_2O_7$ erhalten.

Eingegangen am 30. November 1961 [Z 179]

- [1] P. W. Schenk u. H. Platz, *Naturwissenschaften* 24, 651 (1936); H. Rehaag, *Z. anorg. allg. Chem.* 233, 403 (1937).
- [2] E. Thilo u. H. Wieker, *Z. anorg. allg. Chem.* 277, 27 (1954).

Löslichkeit von Helium in Lithiumsilicatschmelzen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Scholze und Dipl.-Chem. H.-O. Mulfinger

Max-Planck-Institut für Silikatforschung Würzburg

Die Struktur des Glases wird wesentlich durch die Struktur der Glasschmelze bestimmt, deren Untersuchung auch über die Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Glasschmelzen möglich sein muß. Es wurde deshalb auch die Löslichkeit von He bei $1400^\circ C$ in zwei Lithiumsilicat-Schmelzen gemessen. Dabei ergab sich für Schmelze 1 mit 20,0 Mol-% Li_2O ein Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient von $k_1 = 0,0252$ und für Schmelze 2 mit 24,8 Mol-% Li_2O von $k_2 = 0,0200$. Mit steigendem Li_2O -Gehalt nimmt also die He-Löslichkeit ab.

Die aus den Angaben von Bockris et al. [1] berechneten Molvolumina MV der Glasschmelzen, wobei jedes Mol genau zwei Sauerstoffe enthält, sind mit $MV_1 = 27,67 \text{ cm}^3$ und mit $MV_2 = 27,86 \text{ cm}^3$ nahezu konstant und zeigen, daß die Li^+ -