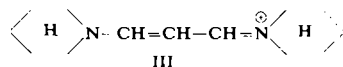


Im Fall von Trimethincyaninen, die in einer halb-cis-Konfiguration fixiert sind, haben *Scheibe* et al. *f*-Werte zwischen 0,45 bis 0,55 festgestellt. Nach dem zweidimensionalen Elektronengasmodell finden wir bei Mitberücksichtigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C den Wert 0,81. Die 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 Banden 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. Chem. organ. Naturstoffe* 17, 404 (1959); H. Kuhn, W. Huber, G. Hand-schig, 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/Brs., Anorganische Abteilung

Für eine bereits beobachtete [1,2], rote N-J-Verbindung haben wir ein neues Darstellungsverfahren gefunden: Sie entsteht aus wenig  $\text{J}_2$  ( $\leq 0,1$  g) und einem Überschuß von flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  neben  $\text{NH}_4\text{J}$  als schwerlöslicher, feinverteilter Stoff. Die Umwandlung in das bei Verwendung von mehr  $\text{J}_2$  ( $\geq 5$  g) direkt entstehende, grüne  $\text{NJ}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  [1,3] erfolgt unter Durchlaufen rostroter, brauner und grünbrauner Zwischenstufen. Der rote Stoff wird nach der Isolierung beim Abpumpen von  $\text{NH}_3$  im Hochvakuum zwischen  $-105$  und  $-90^\circ\text{C}$  schwarz (der Vorgang ist reversibel) und besitzt dann ein N:J-Verhältnis von 1. IR-Aufnahmen zur Struktur-aufklärung sind im Gange.

Das braune  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  [1] liefert: 1. Bei  $-75^\circ\text{C}$  mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  über eine unlösliche, tiefgrüne Zwischenstufe orangegelbes  $\text{CH}_3\text{NJ}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ , wie Analyse und IR-Spektrum zeigen. 2. Bei  $-75^\circ\text{C}$  mit überschüssigem  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

das schon auf anderem Wege [4] hergestellte, gelbe  $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$ . 3. Bei  $-40^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Pyridin eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Abpumpen des Pyridins bei  $-25^\circ\text{C}$   $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  zurückliefert.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 182]

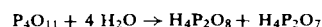
- [1] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 307 (1960).
- [2] J. Jander u. E. Schmid, *Angew. Chem.* 71, 31 (1959).
- [3] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 178 (1957).
- [4] F. Raschig, *Liebigs Ann. Chem.* 230, 223 (1885).

## Die Konstitution des Phosphorperoxyds

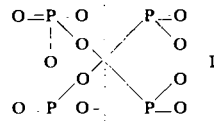
Von Prof. Dr. Peter W. Schenk und Dipl.-Chem. H. Vietzke

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  $120^\circ\text{C}$  stabilen Form. Beide Substanzen geben mit Wasser ausschließlich Peroxydiphosphorsäure, jedoch kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  und keine Peroxymonophosphorsäure. Die violette Form ist offenbar radikalischer Natur, der farblosen kommt die Formel  $\text{P}_4\text{O}_{11}$  zu. Mit Wasser entsteht außer  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  noch  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  nach



wie papierchromatographisch nachgewiesen wurde. Da  $\text{P}_4\text{O}_{11}$  nicht rein dargestellt werden konnte, findet man stets die Umsetzungsprodukte des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit Wasser, nämlich Tetrametaphosphorsäure. Diese bildet nach Thilo und Wieker [2] das Hauptreaktionsprodukt des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit Wasser, da die beiden gegenüberliegenden Kanten des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Tetraeders zuerst aufgebrochen werden, wie Thilo und Wieker begründet haben.



Bei der von uns für das  $\text{P}_4\text{O}_{11}$  angenommenen Struktur I werden alle der  $\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung benachbarten  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindungen durch die  $\text{O}-\text{O}$ -Gruppe polarisiert und damit leichter hydrolysierbar als die in Formel I links stehende, der  $\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}$ -Kante gegenüberliegende  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung. Diese bleibt somit bei der Reaktion mit Wasser im  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  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  $1400^\circ\text{C}$  in zwei Lithiumsilicat-Schmelzen gemessen. Dabei ergab sich für Schmelze 1 mit 20,0 Mol-%  $\text{Li}_2\text{O}$  ein Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient von  $k_1 = 0,0252$  und für Schmelze 2 mit 24,8 Mol-%  $\text{Li}_2\text{O}$  von  $k_2 = 0,0200$ . Mit steigendem  $\text{Li}_2\text{O}$ -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  $\text{MV}_1 = 27,67 \text{ cm}^3$  und mit  $\text{MV}_2 = 27,86 \text{ cm}^3$  nahezu konstant und zeigen, daß die  $\text{Li}^+$ -