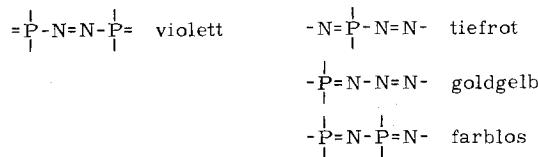


Intensität in allen untersuchten Fällen (1)–(6) zwischen den von  $A-N=N-A$  und  $B-N=N-B$  [12]. Offen bleibt daher zunächst der Mechanismus der Substituenteneinwirkung, da innerhalb einer LCAO/MO-Beschreibung neben induktiver Anhebung des  $n$ -Terms und konjugativer Senkung des  $\pi^*$ -Niveaus auch schwer abzuschätzende Einflüsse geeigneter d-Orbitale die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung bathochrom verschieben könnten. In diesem Zusammenhang werden diskutiert: die zugehörigen, doch keinen analogen Regeln folgenden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die nur geringfügigen Solvatochromie-Effekte und die unterschiedlichen Bandenformen der Verbindungsklassen (1)–(6). Für die Phosphor-azo-Verbindungen (1) und (2) lässt sich mit einer linearen Beziehung zwischen PO-Valenzschwingungsfrequenz und Substituenten-Elektronegativität, auf Grund der gleichartigen Absorption von  $P=O$ -,  $P=S$ - und  $P=NR$ -Azosystemen sowie an Hand der Farbe weiterhin synthetisierter Phosphor-Stickstoff-Ketten



[13] die Konjugationssperrwirkung durch Phosphoratome der Koordinationszahl vier belegen.

Diese hier erstmals detailliert beschriebenen Substituenteneffekte haben allgemeinere Bedeutung:  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anderer Chromophore unterliegen nach unseren Untersuchungen ähnlichen Beeinflussungen.

### Die Chemie der $TiO_2$ -Oberfläche

*H.-P. Boehm* (Vortr.) und *M. Herrmann*, Heidelberg

Die frische Spaltfläche eines  $TiO_2$ -Kristalls enthält  $Ti^{4+}$ - und  $O^{2-}$ -Ionen. Bei Wasser-Zutritt werden die Koordinationslücken an den  $Ti^{4+}$ -Ionen mit  $H_2O$ -Molekülen ausgefüllt, die jeweils ein Proton an die oberflächenständigen  $O^{2-}$ -Ionen abgeben. Durch diesen Protonenübergang werden die Ladungen besser ausgeglichen. Die beiden dabei entstandenen Hydroxyd-Ionen sind verschiedenartig gebunden. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Reaktivität, wie durch Untersuchungen an feinteiligem Anatas nachgewiesen wurde.

Durch Behandlung des  $TiO_2$  mit Alkalifluorid-Lösungen werden die Hydroxyd-Ionen gegen Fluorid-Ionen ausgetauscht. Die freigesetzten Hydroxyd-Ionen lassen sich titrieren; ihre Menge ist von der spezifischen Oberfläche abhängig. Bei der Umsetzung des  $TiO_2$  mit Thionylchlorid wurde die den Hydroxyd-Ionen äquivalente Menge Chlorid gebunden. Nach Schütteln mit Lösungen von basischem Aluminiumchlorid wurde pro Hydroxyd-Ion ein Aluminium-Ion adsorbiert. Bei einigen weiteren Reaktionen wurde ebenfalls ein äquivalenter Umsatz erzielt, z. B. bei der Neutralisation mit Alkali. Bei anderen Reaktionen, z. B. mit ungepufferter  $NaF$ -Lösung, mit Ammoniak oder mit Diazomethan, reagierte hingegen nur die Hälfte der Hydroxyd-Ionen.

Die stark polare  $TiO_2$ -Oberfläche enthält bei der Berührung mit Luft stets etwas adsorbiertes  $CO_2$ , das IR-spektroskopisch und durch chemische Analyse nachgewiesen wurde.  $NO_2$  wird ebenfalls sehr fest adsorbiert; an der Oberfläche lassen sich Nitrat-Ionen nachweisen. Daneben befinden sich auf der Oberfläche des feinteiligen  $TiO_2$  stets auch organische Verunreinigungen, welche vor den Untersuchungen entfernt werden mussten, um eine Reduktion der oberflächenständigen  $Ti^{4+}$ -Ionen zu verhindern. Durch die Reduktion erhält die  $TiO_2$ -Oberfläche stark saure Eigenschaften, wie sich am Farbumschlag von adsorbiertem Dimethylamino-azobenzol erkennen lässt.

[12] *H. Bock, E. Baltin u. G. Rudolph*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

[13] *H. Bock u. W. Wiegräbe*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

### Über die Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd

*W. Bronger*, Münster

Bei der Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd im Sauerstoffstrom bilden sich bei  $650^\circ C$  unter Oxydation Mischkristalle der allgemeinen Formel  $Li_xNi_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 0,66$ ). Solche Mischkristalle sind bei  $x < 0,28$  kubisch (NaCl-Typ mit statistischer Kationen-Verteilung). Bei höheren Lithium-Gehalten erhält man geordnete Mischkristalle hexagonaler Symmetrie, in denen die  $Li^+$ -Ionen bis zur Zusammensetzung der bekannten Phase  $Li_{0,5}Ni_{0,5}O$  in jede zweite der zur hexagonalen Basis parallelen Kationenschichten eingebaut werden. Bei Mischkristallen mit  $0,5 < x \leq 0,66$  wird  $Li^+$  zusätzlich in die mit Nickel besetzten Schichten eingebaut, was bei der lithiumreichsten Grenzphase zu monokliner Symmetrie führt.

Magnetische Messungen ergeben für die ungeordneten Mischkristalle Antiferromagnetismus, für geordnete mit  $x < 0,5$  bei tiefen Temperaturen Ferrimagnetismus, für solche mit  $x > 0,5$  Paramagnetismus. Für die ungeordneten lithiumarmen Mischkristalle wird eine dem  $NiO$  entsprechende magnetische Struktur angenommen. Mischkristalle mit  $x = 0,30$ , der unteren Grenze für eine Ordnung der  $Li^+$ -Ionen in alternierenden Kationenschichten, sind bereits bei tiefen Temperaturen schwach ferrimagnetisch. Dieser Ferrimagnetismus ist am stärksten bei Proben der Zusammensetzung  $Li_{0,37}Ni_{0,63}O$  ausgeprägt. Die  $1/\chi_M - T$ -Kurve zeigt den für ferrimagnetische Stoffe charakteristischen Verlauf mit einer Curie-Temperatur von  $\approx 270^\circ K$ . Nach *Neel* kann man den Ferrimagnetismus dadurch erklären, daß die magnetischen Kopplungen der Nickel-Ionen nicht wie im  $NiO$  zu einer Kompensierung der Momente führen, weil hier Nickel-Ionen durch Lithium-Ionen geordnet in jeder zweiten Kationenschicht ersetzt werden. Da bei Mischkristallen mit  $x \geq 0,5$  jede zweite Kationenschicht mit Lithium-Ionen voll besetzt ist, können hier ferrimagnetische Wechselwirkungen nicht mehr auftreten. In Übereinstimmung damit sind Mischkristalle mit  $x \geq 0,5$  paramagnetisch, nahe der – nicht ganz erreichten – Grenzzusammensetzung  $Li_{0,67}Ni_{0,33}O$  fast unmagnetisch.

### IR-Spektrum des Phenazins

*W. Bruhn*, Freiburg/Br.

Phenazin besitzt als freies Molekül die Symmetrie  $D_{2h}$ . Im monoklinen Kristall (Raumgruppe  $P2_1/a = C_{2h}^5$  [14]) ist diese Symmetrie nur wenig gestört, und die Moleküle als Einheiten im Kristall können als Pseudo- $D_{2h}$ -Moleküle aufgefaßt werden. Die  $3N - 6 = 60$  Grundschwingungen erscheinen in folgenden Darstellungen bzw. Schwingungsrassen:

ebene Schwingungen:  $11 A_g + 10 B_{1g} + 10 B_{2u} + 10 B_{3u}$ ;  
nicht-ebene Schwingungen:  $4 B_{2g} + 5 B_{3g} + 5 A_u + 5 B_{1u}$ .

Hiervon sind im IR-Spektrum des ungestörten Moleküls nur die Rassen  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  zu beobachten, denen Dipolmomentänderungen senkrecht zur Ringebene, entlang der kurzen und entlang der langen Molekülachse entsprechen. Bei Störung der  $D_{2h}$ -Symmetrie durch Nachbarn im Kristallgitter werden schließlich auch die Schwingungen der Rasse  $A_u$  IR-spektroskopisch beobachtbar.

Es wurden die IR-Spektren von Phenazin-Gas, -Lösung und -Kristall verglichen, wobei die konstante Bandenlage die nur schwachen Wechselwirkungen zwischen gleichwertigen Molekülen in der Elementarzelle beweist. Im Vergleich zum Anthracen-Spektrum [15] fällt hier die Faktorgruppen-Auspaltung auch bei CH-Deformationsschwingungen der Rassen  $A_u$  und

[14] *F. H. Herbstein u. G. M. J. Schmidt*, Acta crystallogr. 8, 399, 406 (1955).

[15] *W. Bruhn u. R. Mecke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 543 (1961).