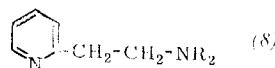


groß, so entstehen Komplexe  $\text{Ni}(\text{Amin})\text{X}_2$ , die tetraedrisch oder oktaedrisch gebaut und polymer sind. Ist  $\text{R} = \text{H}$



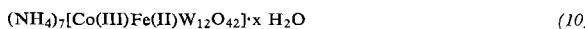
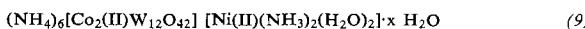
oder höchstens  $\text{CH}_3$ , so bilden sich oktaedrische Verbindungen  $\text{Ni}(\text{Amin})_2\text{X}_2$ ; das Jodid existiert allerdings in einem gelben quadratischen und einem dunkelgrünen tetraedrischen Isomeren.

Phthalocyanine der Elemente Ni, Co, Fe und Mn lassen sich nach *R. Taube* (Greifswald) mit Li oder Na in Tetrahydrofuran vierstufig reduzieren. Die Li-Salze der ersten beiden Stufen wurden präparativ gewonnen.

*K. Madeja* (Greifswald) fand, daß  $[\text{Fe}(\text{Phenanthrolin})_3]^{2+}$  in heißem Pyridin leicht einen Liganden unter Bildung von  $[\text{Fe}(\text{Phenanthrolin})_2\text{X}_2]$  abspaltet. Die magnetischen Eigenchaften dieser Komplexe sind stark von X abhängig.

Alkyl-Chrom-Verbindungen verschiedener Konstitution erhält man nach *E. Kurras* (Jena) durch Umsetzen von Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen mit  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{CrCl}_2$ .

*R. Ripan* (Cluj, Rumänien) berichtete über Salze (9) und (10) zweier neuer Heteropolysäuren.



$\alpha$ -Aminosäuren können nach Beobachtungen von *M. B. Celic* (Belgrad, Jugoslawien) in Hexanitrocobaltaten(III) als zweizähnige Liganden vier Nitrogruppen ersetzen.

## Physikalisch-chemische Untersuchungen

Spektralphotometrisch untersuchte *T. Šramko* (Bratislava, Tschechoslowakei) verschiedene Systeme mit  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  und Thioharnstoff und stellte die Existenz von  $[\text{Ni}(\text{Thioharnstoff})_6]^{2+}$  fest. *Z. Valtr* (Bratislava, Tschechoslowakei) fand in Methanol-Lösung die Cyanato-Komplexe  $\text{K}_2[\text{M}(\text{OCN})_4]$  mit  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}$  und  $\text{Mn}$ . *V. Holba* (Bratislava, Tschechoslowakei) verfolgte die Hydratisierung des trans-[Cr(en)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und *M. Bartušek* und *L. Sommer* (Brünn, Tschechoslowakei) studierten die Komplexbildung des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions mit Liganden, die phenolische Hydroxylgruppen enthalten. Bei polarographischen Untersuchungen fand *E. Fischerová* (Brünn, Tschechoslowakei), daß sich Cr(II)- und Cr(II)-Komplexe mit Äthylendiaminen analog zu den Kobaltkomplexen verhalten. *D. I. Bustin* und *A. A. Vlček* (Prag, Tschechoslowakei) beobachteten für das  $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ -Ion neben der ersten Reduktionsstufe noch eine zweite und dritte bei sinkendem pH-Wert. *V. Novák*, *M. Svitěcková* und *J. Majer* (Bratislava, Tschechoslowakei) bestimmten die Stabilitätskonstanten der Lanthaniden-Komplexe mit 2,3-Diaminobutan-N,N,N',N'-tetraessigsäure.

Die Reduktion des  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes wird in methanolischer Lösung bei  $-45^\circ\text{C}$  so stark verlangsamt, daß *J. Bjerrum* und *R. Paterson* (Kopenhagen, Dänemark) die Komplexbildungskonstante potentiometrisch zu  $10^{26,6}$  bestimmen konnten.

Das Protonen-Kernresonanzspektrum der  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Komplexe des Si, Ge, Sn und Pb zeigt nach *H. P. Fritz* (München) bei hohen Temperaturen nur noch ein Signal, so daß hier valenztautomere Systeme vorliegen dürften.

[VB 858]

## Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

Vom 7. bis 10. September 1964 hielt die Deutsche Mineralogische Gesellschaft in Wiesbaden ihre diesjährige Vortragstagung.

### Aus den Vorträgen:

Als Auftakt zu den wissenschaftlichen Vorträgen gab *W. H. Eitel* (Toledo, Ohio, USA) einen sehr lebendigen Rückblick in die Entwicklung der physikalisch-chemischen Mineralogie und Petrographie zu Beginn unseres Jahrhunderts. Frau *M. Th. Mackowsky* (Essen) wies in ihrem zusammenfassenden Referat an zahlreichen Beispielen dagegen auf die Bedeutung hin, die mineralogische und petrographische Forschungsmethoden heute für die angewandten Wissenschaften haben.

Auch einige Kurzvorträge beschäftigten sich mit Problemen der angewandten Mineralogie. So berichtete z. B. *H. Kirsch* (Gummersbach) über die Untersuchung von Rohren der Hochdruck-Dampfkraftwerke. Die Kristallite der durch Korrosion im Innern der Rohre gebildeten Magnetitschichten sind an der Kontaktfläche mit einer ihrer Oktaederflächen auf den Metallkristalliten orientiert aufgewachsen. Der Orientierungsgrad und die Dichte dieser Magnetitschichten hängen ab von der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers oder Dampfes in den Rohren. Da gut orientierte und rißfreie Magnetitschichten besonders wirksam gegen weitere Korrosion der Rohre schützen, sind die Bedingungen in den ersten Stunden nach Inbetriebnahme neuer Rohre sehr wichtig für deren Korrosionsbeständigkeit.

Von *J.-H. Hiller* (Stuttgart) durchgeführte röntgenographische Untersuchungen über das Rosten von Eisenblechen in Seeluft, Waldluft und in Luft von Industriegebieten ( $\text{SO}_2$ -haltig) zeigten, daß frischer Rost anfänglich einen amorphen

Anteil enthält, der sich in wenigen Stunden in  $\gamma$ -FeOOH, Lepidokrokit, umwandelt, der mitunter hexagonale Plättchen von maximal 0,5 mm Durchmesser bildet. Der Lepidokrokit wandelt sich unter Beibehaltung der äußeren Kristallform weiter in  $\alpha$ -FeOOH (Goethit) oder Magnetit( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) um. Magnetit bildet sich besonders schnell in feuchter Industrieluft, sehr langsam dagegen in Waldluft.

Ein ebenfalls aus der industriellen Praxis erwachsenes Problem ist die quantitative röntgenographische Bestimmung von Cristobalit, die durch den unterschiedlichen Ordnungsgrad der Kristalle stark beeinträchtigt wird. Nach *I. Patzak* (Bonn) ist die als Quotient der Halbwertsbreiten zweier möglichst dicht benachbarter Röntgeninterferenzen von Quarz und Cristobalit definierte und experimentell leicht zu ermittelnde Fehlordnungszahl ein relatives Maß für den Ordnungsgrad des zu untersuchenden Cristobalits. Eichkurven, die mit Hilfe von Cristobaliten bekannter Fehlordnungszahl gewonnen werden, erlauben dann sowohl die Bestimmung des relativen Ordnungszustands als auch der absoluten Menge eines in einer Mischung enthaltenen Cristobalits.

Die große Bedeutung der Elektronenmikroskopie für mikroanalytische Zwecke und für die chemische Phasenanalyse kam in zwei Vorträgen zum Ausdruck. *E. F. Stumpf* und *A. M. Clark* (London, Großbritannien) fanden, daß es sich bei den in natürlichem Linneit,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , auftretenden orientierten lamellaren Ausscheidungen nicht um das bekannte hexagonale  $\text{CoS}$  handelt, sondern um eine kubische Phase der Zusammensetzung  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ( $a_0 = 9,928 \pm 0,001 \text{ Å}$ ). Weiter entdeckten diese Autoren in südafrikanischen Platinerzen mehrere neue Rhodium-Platin-Mineraile, die sich einer Beobachtung bisher entzogen haben, da sie in den Erzen nur in sehr geringer Menge und mit sehr kleiner Teilchengröße vorkommen. Die Ausführungen von *D. D. Klemm* (München)

über zonar gebaute Skutterudite,  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{As}_x$  [ $x = 2,0$  bis  $3,5$ ] ließen jedoch Anzeichen für die Grenzen dieser Methode erkennen, die durch das Auflösungsvermögen der Mikrosonde bedingt sind. Das Auflösungsvermögen ist durch den derzeit etwa  $1 \mu$  betragenden Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt.

*H. Schloemer* (Saarbrücken) studierte den Einfluß der Alkalikonzentration und der Art des Alkali-Ions auf die Eigenschaften von Böhmit,  $\gamma$ -AlOOH, der unter Verwendung von reinstem Aluminiumpulver (5 ppm Verunreinigungen) mit  $1/10$ -,  $1/100$ - und  $1/1000$  N Alkalihydroxyd-Lösung in dreifach destilliertem Wasser gefällt worden war. Dabei beobachtete er, daß die Kristallitgröße und der Ordnungszustand des Böhmits sowohl mit steigender Alkalikonzentration als auch in der Reihe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$  als Fällungsmittel ansteigt, während die spezifische Oberfläche in dieser Reihe abnimmt. Die beobachtete Abnahme der Gitterkonstanten des Böhmits mit steigendem Radius der verwendeten Alkali-Ionen wäre durch weitere Untersuchungen zu klären.

Während heute meist angenommen wird, daß die Fällung der im Meerwasser gelösten Kieselsäure über den Einbau in die Schalen und Skelette von Meeresorganismen erfolgt, zeigen die experimentellen Arbeiten von *H. Harder* (Münster), daß eine Abscheidung der gelösten Kieselsäure durch Fällung von Aluminiumhydroxyd möglich ist. Dabei ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der amorphen Hydroxyd-Niederschläge um so höher, je niedriger die Temperatur bei der Fällung ist. Bei sehr hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis in der Lösung wird die gelöste Kieselsäure praktisch quantitativ gefällt. Der pH-Wert der Lösungen hat nur geringen Einfluß auf das  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis der Niederschläge. Bei Verwendung von Meerwasser enthalten die röntgenamorphen Niederschläge noch andere Ionen, vor allem Magnesium; dies könnte für die Diagenese von Tonmineralen aus diesen Hydroxyd-Kiesel-säure-Niederschlägen von Bedeutung sein.

Beim Versuch, das von *van't Hoff* beschriebene Dihydrat  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sanderit) herzustellen, erhielten *R. v. Hodenberg* und *R. Kühn* (Hannover) stets zwei Hydratphasen bisher nicht gesicherter Zusammensetzung, deren Kristalle orientiert miteinander verwachsen waren. Für eine der beiden Phasen wurden die Gitterkonstanten  $a_0 = 12,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,40 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,5^\circ$  ( $\text{C}2/c$ ) gefunden. Außerdem stellten die Autoren ein bisher nicht beschriebenes rhombisches Trihydrat  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit den Gitterkonstanten  $a_0 = 8,18 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 10,93 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12,42 \text{ \AA}$  ( $\text{Pbca}$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 2,06 \text{ gcm}^{-3}$ ) her.

*W. Eysel*, *M. Behruzi* und *Th. Hahn* (Aachen) untersuchten das System  $\text{LiGaSiO}_4/\text{LiGaGeO}_4/\text{LiAlGeO}_4/\text{LiAlSiO}_4$ . Während  $\text{LiAlSiO}_4$  bei Normaldruck Hochquarz-Struktur besitzt, kristallisieren die ersten drei Verbindungen im Phenakit-Typ und sind vollständig mischbar.  $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$  ist isotop mit  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  und  $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$  (Olivin-Typ); dagegen kristallisiert  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  im  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (V)-Typ. Darum wurde bei hohen Temperaturen nur eine beschränkte Mischkristallbildung zwischen den beiden Cadmiumverbindungen beobachtet.  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$  ist rhombisch-pseudotetragonal und strukturell verwandt mit  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ; dagegen besitzen  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5$  und  $\text{Ba}_3\text{GeO}_5$ ,  $\text{K}_3\text{BeF}_5$  und  $\text{Rb}_3\text{BeF}_5$  die volle tetragonale Symmetrie.  $\text{Sr}_3\text{GeO}_5$  und  $\text{Cd}_3\text{GeO}_5$  konnten nicht synthetisiert werden.

*G. H. Moh* (Heidelberg) bearbeitete das binäre System Zinn/Schwefel neu und fand, daß neben  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnS}$  und  $\text{S}$  auch  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  und  $\text{SnS}_2$  als stabile Phasen existieren. Die hexagonale Schichtstruktur des Disulfids wandelt sich bei  $692^\circ\text{C}$  träge in die bis zum Schmelzpunkt stabile kubische Struktur um. Auch  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  besitzt bei  $738^\circ\text{C}$  einen Umwandlungspunkt und schmilzt inkongruent bei  $758^\circ\text{C}$ . Die Kenntnis der Stabilitätsbeziehungen dieser Zinnsulfide ermöglichte schließlich die Entdeckung des  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  in bolivianischen Zinnerzen. Eine Hochdruckuntersuchung (bis 50 kbar) des Cadmium-titanats durch *J. Liebertz* (Aachen) und *C. J. M. Rooymans* (Eindhoven) führte zu dem ungewöhnlichen Ergebnis, daß sich die Umwandlungstemperatur der Tieftemperaturform

$\alpha\text{-CdTiO}_3$  (Ilmenit-Typ) in die Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-CdTiO}_3$  (Perowskit-Typ) mit steigendem Druck erniedrigt. Dies ist dadurch bedingt, daß  $\alpha\text{-CdTiO}_3$  eine geringere Dichte hat als die  $\beta$ -Form. Während die Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  beim Erhitzen an Luft irreversibel und sehr träge erst oberhalb  $925^\circ\text{C}$  abläuft, läßt sich hydrothermal auch die Rückreaktion beobachten und die Umwandlungstemperatur zu  $850^\circ\text{C}$  festlegen.

*G. Bayer* und *W. Hoffmann* (Zürich) stellten durch Festkörperreaktionen Verbindungen der Formel  $\text{Na}_x(\text{B}_y\text{Ti}_{8-y})\text{O}_{16}$  mit  $\text{B} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ti}^{\text{II}}, \text{Ti}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Ga}$  her. Der Phasenbereich erstreckt sich bei den Verbindungen mit dreiwertigen B-Ionen von  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  bis  $\text{Na}_{1,33}\text{B}_{1,33}\text{Ti}_{6,67}\text{O}_{16}$ , beiderseits mit zweiwertigen B-Ionen von  $\text{Na}_2\text{BTi}_7\text{O}_{16}$  bis  $\text{Na}_{1,6}\text{B}_{0,8}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{16}$ . Alle diese Verbindungen sind isotyp, auch mit der von *Wadsley* beschriebenen Titanbronze  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ . Die Ti- und B-Ionen sind statistisch auf Oktaederplätzen des Kristallgitters verteilt, während die zum Valenzausgleich erforderlichen Na-Ionen von acht Sauerstoffatomen umgeben sind. Der Ersatz des Natriums durch K, Rb und Ba führt ebenfalls zu nicht stöchiometrischen Verbindungen, die jedoch mit Priderit isotyp sind.

Die sehr sorgfältige Untersuchung der Struktur des Minerals Denningit,  $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg})\text{Te}_2\text{O}_5$ , durch *E. M. Walitz* (Graz/Göttingen) gibt Auskunft über den Bau der Tellurite. In dieser Struktur bilden die Telluratome mit je drei O-Atomen eine trigonale Pyramide. Zwei solche  $\text{TeO}_3$ -Pyramiden sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom zu einer  $\text{Te}_2\text{O}_5$ -Gruppe verknüpft, wobei die Te-O-Abstände innerhalb der  $\text{Te}_2\text{O}_5$ -Gruppe im Mittel  $1,92 \text{ \AA}$  betragen. Die Koordination jedes Te-Atoms wird durch ein vierst., einer anderen  $\text{Te}_2\text{O}_5$ -Gruppe angehörendes O-Atom im Abstand  $2,36 \text{ \AA}$  vervollständigt. Die Koordination der Te-Atome weist ebenso wie der Valenzwinkel Te-O-Te von  $128^\circ$  auf einen erheblich kovalenten Charakter der Te-O-Bindung hin.

$\text{Li}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält nach *H. Jacobi* und *B. Brehler* (Clausthal-Zellerfeld)  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder, während die Li-Ionen von je vier  $\text{Cl}^-$  und 2  $\text{H}_2\text{O}$  umgeben sind. In der Hälfte der  $[\text{LiCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^3-$ -Oktaeder befinden sich die Wassermoleküle in cis-Stellung, in der anderen Hälfte in trans-Stellung.

*S. Ghose*, *M. Fehlmann* (Zürich) und *J. J. Finney* (Golden, Colorado) fanden in der Kristallstruktur des Cornetits,  $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$ , zwei Arten von Kupfer-Polyedern. Zwei Drittel der Cu-Atome haben eine tetragonal-pyramidal  $[4+1]$ -Koordination, die restlichen eine stark verzerrte tetragonal-bipyramidale  $[4+2]$ -Koordination. Diese Polyeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in das die  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen eingelagert sind.

Großes Interesse fand ein zusammenfassender Vortrag von *W. Gentner* (Heidelberg) über Altersbestimmungen an der planetarischen Materie, in welchem er zeigte, daß im Gegensatz zu der häufig vertretenen Ansicht Methoden, bei denen die Konzentration eines gasförmigen Zerfallsprodukts gemessen wird (K-Ar-Methode, U/Th-He-Methode), gegenüber solchen mit festen Zerfallsprodukten Vorteile bieten, da die isotopische Zusammensetzung des Ur-Bleis nicht bekannt ist, während die Ur-Edelgase auf der Erde praktisch nicht mehr vorhanden sind. Die Messung des K-Ar-Alters einer größeren Zahl von Chondriten ergab, daß sie besonders häufig ein Alter von ca.  $0,5 \cdot 10^9$  oder von ca.  $4 \cdot 10^9$  Jahren besitzen. Das läßt vermuten, daß diese aus unserem Planetensystem stammenden Steinmeteore zwei Himmelskörpern gehört haben, deren Verfestigung vor 0,5 bzw. 4 Milliarden Jahren stattfand. Das sogenannte Strahlungsalter, das sich durch Untersuchung der äußeren der Höhenstrahlung ausgesetzten Kruste des Meteoriten ergibt, erlaubt den Zeitpunkt des Zerfalls eines Himmelskörpers festzustellen. Zwar liegen sowohl für Stein- als auch bei Eisenmeteoriten Häufungen des Strahlungsalters bei ca. 2 bis  $3 \cdot 10^7$  und bei ca.  $5 \cdot 10^7$  Jahren, doch erlaubt die kleine Zahl der untersuchten Meteorite noch keine sichere Aussage darüber, von wie vielen

Sternkatastrophen die auf die Erde gelangten Meteorite herführen. Es war lange Zeit umstritten, ob die Tektite Gläser vulkanischen oder meteoritischen Ursprungs sind. Die Bestimmung des Strahlungsalters ergab für Tektite aus dem Nördlinger Ries ein Alter von  $(14,9 \pm 1) \cdot 10^6$ , für die in der ČSR gefundenen Moldavite ein Alter von  $(14,8 \pm 0,6) \cdot 10^6$

Jahren, was neben anderen Befunden für eine genetische Verknüpfung beider spricht. Die isotopische Zusammensetzung des in den vielen Gasblasen der Tektite enthaltenen Argons beweist, daß das Material der Tektite irdische Materie ist, die wahrscheinlich beim Aufprall eines Meteors aufgeschmolzen wurde.

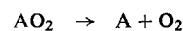
[VB 859]

## Organische Photochemie

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie veranstaltete vom 20.–24. Juli 1964 in Straßburg ein Internationales Symposium über Organische Photochemie. Der von der Nato geförderten, von G. S. Hammond und J. Levisalles vorbildlich organisierten Tagung ging ein dreitägiges einführendes Seminar voraus.

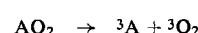
Probleme der strahlungslosen Desaktivierung angeregter Molekülzustände ohne Änderung der Multiplizität („internal conversion“) oder mit Änderung der Multiplizität („inter-system crossover“) besprach W. A. Noyes. Im Falle des Diacetyls und Benzols sollten – in der Gasphase – alle (oder praktisch alle) zum ersten Singulettzustand angeregten Moleküle in den Triplettzustand übergehen, es sei denn, sie stabilisierten sich durch Fluoreszenzstrahlung. Es gibt allerdings Hinweise dafür, daß der Singulett-Triplett-Übergang eine nur geringe Aktivierungsenergie braucht; jedenfalls erhöht Deuterierung des Benzols die Fluoreszenzausbeute ganz beträchtlich. Diese ist nicht unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts; um 2350 Å wird sie zu Null. Vermutlich existiert ein konkurrierender Desaktivierungsprozeß, möglicherweise eine Isomerisierung, die schneller verläuft als die Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie – sofern diese im angeregten Zustand sehr groß ist. – Wenig ist bislang der strahlungslose Übergang (Triplett → Grundzustand) untersucht worden; von dieser Möglichkeit ist nicht viel mehr bekannt, als daß sie prinzipiell besteht. Auch hier dürften Isomerisierungen bei der Desaktivierung eine Rolle spielen.

Einen Überblick über die Chemilumineszenz in Lösung gab E. J. Bowen. Chemilumineszenz-Reaktionen sind Vorgänge, bei denen ein fluoreszenzfähiges Molekül mit chemischer Energie in einen angeregten Elektronenzustand gebracht wird. Da 40–70 kcal/Mol für eine Lichtemission im sichtbaren Bereich notwendig sind, handelt es sich in der Regel um typische Radikalreaktionen. Zwei der brillantesten Emissionen werden bei der Oxydation des cyclischen 3-Aminophthalsäurehydrazids und des N,N'-Dimethyldiacridylium-nitrats beobachtet. In beiden Fällen sind die Endprodukte, Aminophthalsäure bzw. Methylacridon, die emittierenden Bestandteile. In konzentrierten Lösungen des Acridons scheint auch eine Energieübertragung auf die Reaktionspartner möglich. Organische Hydroperoxyde können sich thermisch zu Ketonen zersetzen; ist ein fluoreszierendes organisches Molekül mit einem ausgedehnten konjugierten Bindungssystem anwesend, so wird dieses zuerst in einem Ein-Elektron-Prozeß oxydiert und in zweiter Stufe unter Übergang in das angeregte, für die Lumineszenz verantwortliche Singulett-Niveau wieder reduziert. Zumindest zwei weitere, wenngleich weniger wirksame Mechanismen sind daneben möglich. Ungeklärt ist bislang noch der Mechanismus der Lichtemission, die bei der thermischen Dissoziation cyclischer Peroxyde von Molekülen mit konjugierten Bindungssystemen wie z.B. dem Peroxyd des Diphenylanthracens auftritt. Der einfache Dissoziationsvorgang

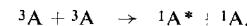


liefert nicht genügend Energie für ein Quantum im sichtbaren Spektralbereich.

Möglich wäre



gefolgt von



Die Reaktionsfähigkeit von  $n \rightarrow \pi^*$ -,  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und Ladungsübertragungs-Zuständen von Benzophenon-Derivaten war Gegenstand des Vortrages von G. Porter. Es ist bekannt, daß die Photopinakolisierung von Triplett-Benzophenon durch Substituenten stark beeinflußt wird: bestimmte ortho-Substituenten verhindern die Reaktion infolge intermediärer Tautomerisierung; daß auch meta- und para-Substituenten die Reaktionsfähigkeit tiefgreifend verändern, muß auf deren Rückwirkung auf die elektronischen Energieniveaus zurückgeführt werden. Es blieb bislang unklar, wie diese Effekte wirksam werden. Insbesondere fehlt eine Erklärung dafür, daß z.B. NH<sub>2</sub>-Substituenten sehr wirksam sind, Halogene indessen praktisch keinen Einfluß haben, daß das p-Methoxy-Derivat sehr reaktionsfreudig, das p-Hydroxy-Derivat hingegen inert ist. Neue Messungen von Absorptions- und Phosphoresenzspektren, von Quantenausbeuten und Lebensdauern sowie neue Studien von Intermediärstufen mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse ermöglichen eine eindeutige Interpretation dieser Phänomene: zusätzlich zu  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zuständen spielen Ladungsübertragungszustände in den mit Elektronendonatoren (OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) substituierten Derivaten eine Rolle; die Reaktionsfähigkeit ist immer dann gering, wenn die Ladungsübertragungs-Niveaus die niedrigsten sind, da der Carbonyl-Sauerstoff in diesen Fällen eine hohe Elektronendichte aufweist. Die verschiedenartige Wirkung von Hydroxy- und Methoxy-Substituenten wird durch eine rasche Entprotozierung der Hydroxygruppe im angeregten Zustand verursacht. pK-Messungen im Grund-, Triplett- und angeregten Singulett-Zustand sichern diese Deutung.

Eine Bestätigung findet diese Interpretation der unterschiedlichen Pinakolisierungstendenz substituierter Benzophenone im Einfluß der Lösungsmittel auf die relative Lage der  $n \rightarrow \pi^*$ -,  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und Ladungsübertragungs-Übergänge und auf die damit verknüpfte Reaktionsfähigkeit. Beispielsweise entreißen bestimmte Benzophenon-Derivate nach der Photoanregung zwar Paraffinen, nicht jedoch Alkoholen den Wasserstoff.

Über neuere Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von G. O. Schenck berichtete K. Gollnick: Zum Wirkungsgrad von Fluorescein und dessen Tetrabrom-, Tetrajod- und Tetrajod-tetrachlor-Derivaten als Sensibilisatoren in der O<sub>2</sub>-Übertragung auf Dimethylfuran: spektroskopische Daten ermöglichen die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten und damit der Halbwertszeiten der Sensibilisatoren in den angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen sowie die Berechnung der Quantenausbeuten der Fluoreszenzstrahlung, des <sup>1</sup>S(O)-Übergangs und der Sauerstoffübertragungsreaktion. Die Halogensubstitution im Sensibilisator bleibt praktisch ohne Einfluß auf die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes, erhöht andererseits beträchtlich sowohl die <sup>1</sup>S(O) → S<sub>0</sub>- als auch die <sup>1</sup>S(O) → <sup>3</sup>S(O)-Übergänge. Folglich wird die Quantenausbeute der Tripletbildung durch schwere Halogene im Fluorescein stark erhöht. Dieser Effekt ist im Hinblick auf die Spin-Bahn-Kopplung verständlich. Als Konsequenz der sehr kurzen Lebensdauer von <sup>1</sup>S(O) wird die O<sub>2</sub>-übertragende Species praktisch ausschließlich aus der Umsetzung von <sup>3</sup>S(O) mit Sauerstoff gebildet.