

und jeweils nach einer Auslagerung von 10 Minuten bei mehreren Temperaturen zwischen 50 °C und 90 °C bestimmt. Die Eigenspannungen sind als Funktion der Auslagerungstemperatur in Abb. 1 aufgetragen. Zur Berücksichtigung des Einflusses der elastischen Anisotropie auf die Eigenspannungswerte wurde auf die von PRÜMMER<sup>9</sup> am gleichen Stahl bestimmten röntgenographischen elastischen Konstanten zurückgegriffen. Im Temperaturintervall zwischen 50 °C und 70 °C ver-

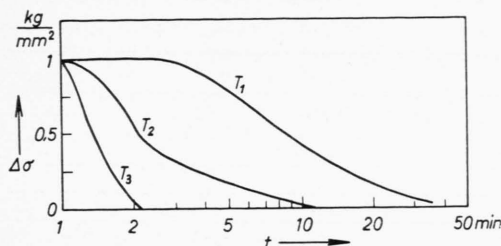


Abb. 2. Abhängigkeit der Erholung des Eigenspannungsunterschiedes  $\Delta\sigma$  von der Auslagerungszeit  $t$  bei verschiedenen Temperaturen ( $T_1 = 56$  °C,  $T_2 = 64$  °C,  $T_3 = 66$  °C).  $\Delta\sigma$  ist auf 1 normiert.

- <sup>9</sup> R. PRÜMMER, Diplomarbeit, T. H. Stuttgart 1963.  
<sup>10</sup> A. A. JOHNSON, J. Less Common Metals **2**, 241 [1960].  
<sup>11</sup> G. H. KINCHIN u. M. W. THOMSON, J. Nuclear Energy **6**, 275 [1958].  
<sup>12</sup> D. G. MARTIN, Acta Met. **5**, 371 [1957].  
<sup>13</sup> L. A. NIEMARK u. R. A. SWALIN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **218**, 82 [1960].  
<sup>14</sup> W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK u. F. W. AUL, U. S. Steel Corp. Res. Rep. PR 55.  
<sup>15</sup> C. E. BIRCHENALL u. R. F. MEHL, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **188**, 144 [1950]. — F. S. BUFFINGTON, I. D.

schwindet der Eigenspannungsunterschied. Die Kinetik der Erholungserscheinung geht aus Abb. 2 hervor, wo die bei 56 °C, 64 °C und 66 °C beobachteten Erholungsisothermen aufgetragen sind. Sie führen auf eine Aktivierungsenergie von etwa 0,8 eV. Dieser Wert liegt in der Größenordnung, die man auf Grund eines Vergleiches der bei anderen krz. Metallen wie Nb<sup>10</sup>, Mo<sup>11,12</sup>, Ta<sup>10</sup> und W<sup>11,13</sup> vorliegenden Messungen als Wanderungsenergie der Leerstellen im Ferrit erwartet. Allerdings würde man einen etwas tiefer liegenden Temperaturbereich vermuten<sup>14</sup>. Die Aktivierungsenergiebestimmungen<sup>15</sup> der Selbstdiffusion in Eisen und Angaben über die Bildungsenergie<sup>16</sup> von Leerstellen führen für die Aktivierungsenergie der Leerstellenwanderung ebenfalls auf die Größenordnung des oben angegebenen Wertes von etwa 0,8 eV.

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. R. GLOCKER danken wir für sein Interesse an diesen Untersuchungen. Herr cand. phys. R. PRÜMMER stellte in dankenswerter Weise die röntgenographischen elastischen Konstanten zur Verfügung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte durch Überlassung von Geräten die durchgeführten Versuche.

- BAKALAR u. M. COHEN, Proc. Conference on the Physics of Powder Metallurgy, New York 1951. — V. M. GOLIKOV u. V. T. BORISOV, 4. Symp. on the Problem of Metallography and the Physics of Metals, U.S. Atomic Energy Commission Translation **2924**, 365 [1955]. — C. LEYMONIE u. P. LACOMBE, Rev. Métall **6**, 524 [1958]. — R. J. BORG u. C. E. BIRCHENALL, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs **218**, 980 [1960]. — F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO u. M. COHEN, Acta Met. **9**, 434 [1961].  
<sup>16</sup> R. F. MEHL, M. SWANSON u. G. M. POUND, Acta Met. **9**, 256 [1961].

## Die anomale Bathochromie der Wursterschen Farbsalze

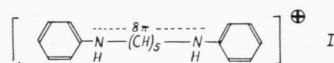
Von SIEGFRIED DÄHNE und DIETER LEUPOLD

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

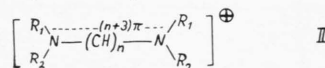
(Z. Naturforsch. **18 a**, 881—882 [1963]; eingegangen am 28. Mai 1963)

Die Verknüpfung von  $\pi$ -Elektronensystemen mit Alkylgruppen bewirkt im allgemeinen eine geringfügige Rotverschiebung der langwelligsten  $\pi$ -Elektronenanregungsbande<sup>1</sup>. Im Falle des einfachen Pentamethinfarbstoffes (I) wird die Lichtabsorption merkwürdigerweise von 487 nm nach 450 nm hypsochrom verschoben, wenn

die beiden endständigen Protonen durch Methylgruppen substituiert werden<sup>2-4</sup>.



Wiederholt war darauf hingewiesen worden, daß die Polymethinfarbstoffe und die organischen Radikalkationen eine im Prinzip gleiche Elektronenstruktur besitzen, nämlich  $(n+3)\pi$ -Elektronen auf  $n$  Methinkettenatome (II), wobei letztere ein geradzahliges, erstere ein ungeradzahliges  $n$  aufweisen<sup>5-7</sup>. Trotz die-



- <sup>1</sup> H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, 1. Aufl., Weinheim/Bergstraße 1959, S. 309 f., 318, 369 f., 596 ff.  
<sup>2</sup> L. G. S. BROOKER, F. K. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMITH u. P. F. OESPER, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3192 [1941].

- <sup>3</sup> H. GRIGORJEW, J. GINZE u. S. AFANASEJEW, J. angew. Chem. **29**, 865 [1959].  
<sup>4</sup> Eigene Meßwerte.  
<sup>5</sup> H. KUHN, Helv. Chim. Acta **34**, 2371 [1951].  
<sup>6</sup> E. WEITZ, Angew. Chem. **66**, 658 [1954].  
<sup>7</sup> S. DÄHNE, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., im Druck.



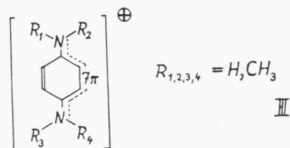
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ser Analogie zeigen die Radikal-Kationen, zum Beispiel die WURSTERSchen Farbsalze (III), bei der Einführung



von Methylgruppen keine Hypsochromie, sondern eine anomal starke, von der Zahl der Methylgruppen abhängende Bathochromie (Abb. 1). Die Rotverschiebung beträgt im Mittel 31 nm pro Methylgruppe. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man in abgeschwächter Form bei der Methylsubstitution der Dipyridinium-Radikal-Kationen<sup>9</sup>. Die Methylgruppen müssen demzufolge das  $\pi$ -Elektronensystem der Radikal-Kationen außerordentlich stark beeinflussen, was qualitativ als Hyperkonjugationseffekt beschrieben werden kann.

Neuere Berechnungen der Lichtabsorption der einfachen Polymethinfarbstoffe nach der LCAO-MO-Methode<sup>10</sup> ergaben eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Experiment<sup>10, 11</sup>. Wendet man die Methode mit den gleichen Parametern und unter Berücksichtigung der Benzolringverzweigung auf das WURSTERSche Radikal-Kation an, so erhält man einen Wert, der mit der Lichtabsorption der methylgruppenfreien Verbindung gut übereinstimmt (Abb. 1). Das MO-Verfahren scheint demzufolge auch für die Radikal-Kationen allgemein anwendbar, wenn man den anomalen Methylgruppeneinfluss eliminiert.

Die Hyperkonjugationswirkung der Methylgruppen in den Radikal-Kationen wird durch das hochaufgelöste

Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrum der WURSTERSchen Radikale bestätigt. Die Messungen ergaben eine auffallend starke Kopplung und damit eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an den Methylprotonen<sup>12-14</sup>, was als ein Beweis der Hyperkonjugation angesehen wird<sup>15, 16</sup>.

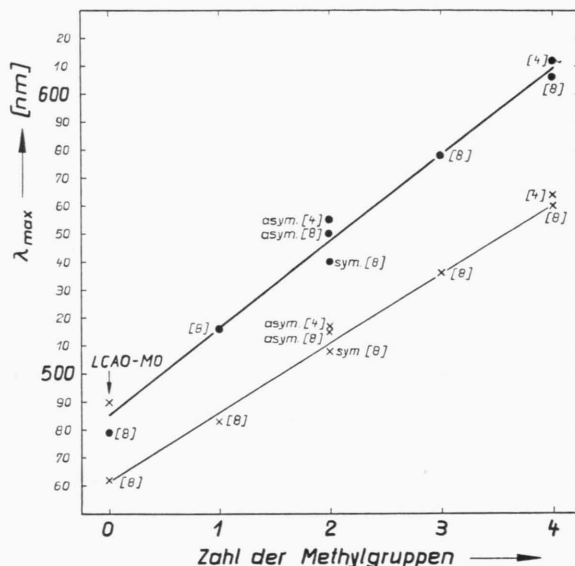


Abb. 1. Abhängigkeit der Lichtabsorption der WURSTERSchen Radikale von der Anzahl der N,N'-Methylsubstituenten.

<sup>8</sup> L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT u. S. GRANICK, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1981 [1939].

<sup>9</sup> L. MICHAELIS u. E. HILL, J. gen. Physiol. **16**, 859 [1933].

<sup>10</sup> D. LEUPOLD, Z. phys. Chem., Leipzig, im Druck.

<sup>11</sup> S. DÄHNE u. J. RANFT, Z. phys. Chem., Leipzig, im Druck.

<sup>12</sup> S. I. WEISSMANN, J. Chem. Phys. **22**, 1135 [1954].

<sup>13</sup> T. R. TUTTLE JR., J. Chem. Phys. **30**, 331 [1959].

<sup>14</sup> K. H. HAUSSE, Naturwiss. **47**, 251 [1960].

<sup>15</sup> R. BERSOHN, J. Chem. Phys. **24**, 1066 [1956].

<sup>16</sup> A. D. McLACHLAN, J. Mol. Phys. **1**, 233 [1958].