

Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 7. 59)

Inhaltsübersicht

Zur Ergänzung der radiochemischen Messungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung ausgeführt.

Nach einer kurzen Anlaufzeit ist zunächst ein rascher, dann ein langsamer Vorgang erkennbar. Beide Vorgänge folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; sie werden durch ihre Halbwertzeiten charakterisiert. Beide Vorgänge werden nicht durch die Diffusion in der Lösung, sondern durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt. Der rasche Vorgang ist das Wachstum, der langsame Vorgang die OSTWALDSche Reifung.

Vor- und Nachteile der Leitfähigkeitsmessungen und der radiochemischen Messungen werden einander gegenübergestellt; beide Untersuchungsmethoden ergänzen sich gut.

1. Experimenteller Teil

Leitfähigkeitsmessungen während der Fällung von Bariumsulfat sind in der Literatur beschrieben^{1,2}. Da der Ablauf des Fällungsvorganges sehr wesentlich von den Fällungsbedingungen abhängt, wurden die radiochemischen Messungen durch Leitfähigkeitsmessungen ergänzt, die unter den gleichen Fällungsbedingungen ausgeführt wurden.

Die zur Messung der Leitfähigkeit gewählte Methode unterschied sich nicht von den üblichen Methoden^{1,2}. Wechselstrom von 800 Hz wurde von einem Generator geliefert. Die Abstimmung erfolgte mit Hilfe eines Resonanzverstärkers im Nullzweig der Schaltung. Die verwendeten Platinelektroden waren platinirt. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde eine Temperatur von 20°C eingestellt.

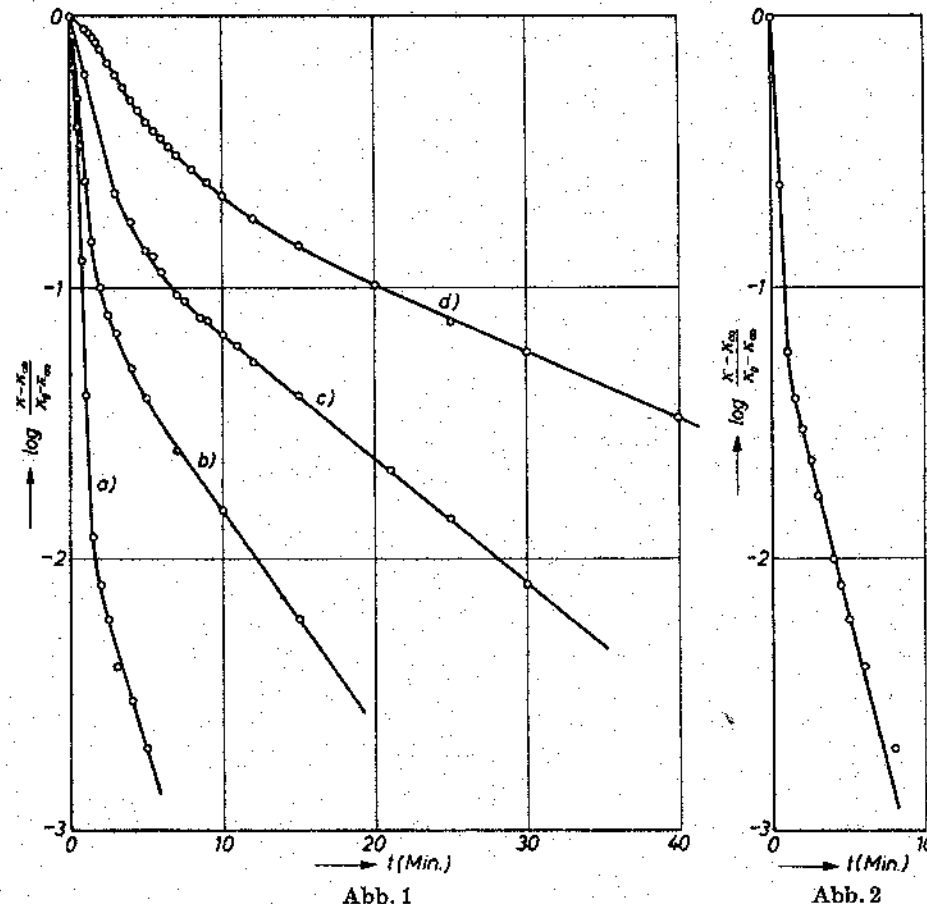
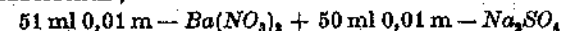


Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung mit äquivalenten Mengen verschiedener Konzentrationen

- a) 50 ml 0,01 m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m — Na_2SO_4
- b) 50 ml 0,002 m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,002 m — Na_2SO_4
- c) 50 ml 0,001 m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,001 m — Na_2SO_4
- d) 50 ml 0,0005 m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,0005 m — Na_2SO_4

Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung bei kleinem Bariumionenüberschuß;



¹ R. JOHNSON und J. O'ROURKE, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 2124.

² D. TURNBULL, Acta Metallurg. 1 (1953) 684.

Folgende Lösungen wurden gemischt:

50 ml 0,01	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,01	m - Na ₂ SO ₄
50 ml 0,002	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,002	m - Na ₂ SO ₄
50 ml 0,001	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,001	m - Na ₂ SO ₄
50 ml 0,0005	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,0005	m - Na ₂ SO ₄
51 ml 0,01	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,01	m - Na ₂ SO ₄
50 ml 0,01	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,002	m - Na ₂ SO ₄
50 ml 0,002	m - Ba(NO ₃) ₂	+ 50 ml 0,01	m - Na ₂ SO ₄

Der Widerstand der Lösung wurde in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Der Widerstand der zur Fällung verwendeten Ausgangslösungen und der Widerstand des verwendeten Wassers wurden getrennt bestimmt. Die Teileitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Natriumionen und Nitrationen sowie die Teileitfähigkeit überschüssiger Bariumionen bzw. Sulfationen wurden von der gemessenen Leitfähigkeit abgezogen; die Summe dieser Teileitfähigkeiten ist gegeben durch die nach langen Zeiten erreichte Grenzleitfähigkeit der Mischung, wenn man für die Leitfähigkeit der an Bariumsulfat gesättigten Lösung korrigiert. Ebenso wurde die Eigenleitfähigkeit des Wassers in Abzug gebracht. Auf diese Weise wurde die Teileitfähigkeit κ des Bariumsulfats während des Fällungsvorganges erhalten. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. In diesen Abbildungen ist $\log \frac{\kappa - \kappa_{\infty}}{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}$ als Funktion der Zeit aufgezeichnet; κ_0 ist die Teileitfähigkeit des Bariumsulfats zu Beginn der Fällung und κ_{∞} die Teileitfähigkeit des Bariumsulfats am Ende der Fällung; letztere stellt die Leitfähigkeit einer an Bariumsulfat gesättigten Lösung dar.

Die Leitfähigkeit fällt beim Mischen äquivalenter Mengen um so rascher ab, je konzentrierter die Lösung ist (Abb. 1). Bei Anwesenheit eines kleinen Überschusses von Bariumionen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen noch gut auswertbar (Abb. 2). Bei Anwesenheit eines größeren Überschusses von Bariumionen bzw. Sulfationen wird der Anteil der Teileitfähigkeit des Bariumsulfats an der Gesamtleitfähigkeit klein; infolgedessen erhält man ungenaue Werte für die Teileitfähigkeit des Bariumsulfats, die schlecht auswertbar sind.

2. Diskussion der Ergebnisse

Die Übersättigung der Lösung als Funktion der Zeit

Die Übersättigung der Lösung ist definiert durch die Gleichung

$$S = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1)$$

c ist die jeweilige Konzentration an Bariumsulfat in der Lösung, c_0 die Sättigungskonzentration. Aus der Anfangskonzentration c_A des Bariumsulfats in der Lösung und aus der Teileitfähigkeit des Bariumsulfats läßt sich die jeweilige Konzentration berechnen,

$$c = \frac{\kappa}{\kappa_0} c_A \quad (2)$$

(κ_0 bzw. κ : Teileitfähigkeit des Bariumsulfats zu Beginn bzw. während der Fällung).

Damit erhält man für die Übersättigung

$$S = \frac{\kappa}{\kappa_0} \frac{c_A}{c_0} - 1 \quad (3)$$

Für die Sättigungskonzentration des Bariumsulfats wird zweckmäßigerweise die durch das Löslichkeitsprodukt gegebene Konzentration eingesetzt.

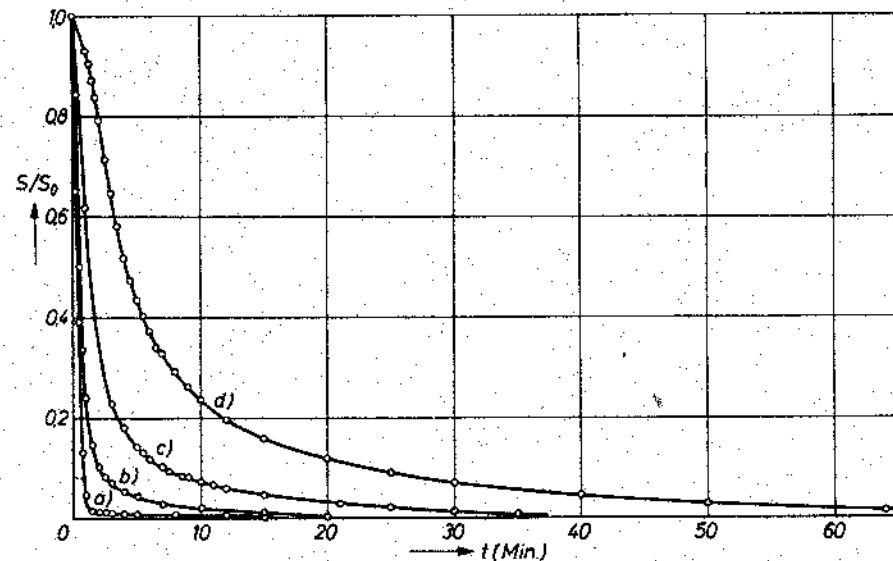


Abb. 3. Relative Übersättigung während der Bariumsulfatfällung als Funktion der Zeit

- a) 50 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄
- b) 50 ml 0,002 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,002 m - Na₂SO₄
- c) 50 ml 0,001 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,001 m - Na₂SO₄
- d) 50 ml 0,0005 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,0005 m - Na₂SO₄

Mit Hilfe von Gl. (3) sind aus der Leitfähigkeit die in den Abb. 3 und 4 aufgezeichneten Kurven für die Übersättigung berechnet. Entsprechend den verschiedenen Anfangskonzentrationen des Bariumsulfats beginnt die Übersättigung der Lösung bei sehr verschiedenen Werten und fällt verschieden rasch ab. Um die Kurven besser miteinander vergleichen zu können, ist in Abb. 3 die Übersättigung auf die Anfangsübersättigung bezogen. Man erkennt deutlich, daß die Übersättigung um so rascher abfällt, je höher die Anfangskonzentration in der Lösung ist.

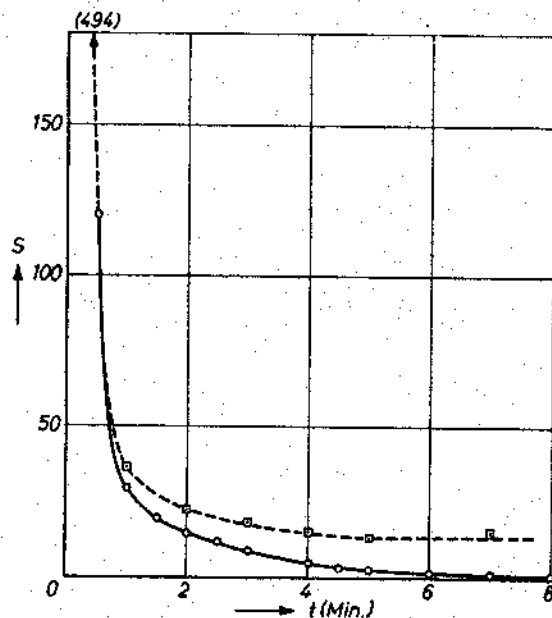


Abb. 4. Übersättigung der Lösung während der Bariumsulfatfällung mit 51 ml 0,01 m $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m Na_2SO_4 berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen und aus radiochemischen Messungen (gestrichelte Kurve)

In Abb. 4 sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Übersättigung und die aus den radiochemischen Messungen berechnete Übersättigung eingetragen; in beiden Fällen wurden 51 ml 0,01 m $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m Na_2SO_4 -Lösung gemischt. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Ein genauerer Vergleich der beiden Kurven ist nicht möglich, da die Untersuchungsmethoden verschieden sind. In beiden Fällen sind bei der Berechnung der Über-

sättigung die nach langen Zeiten erreichten Grenzwerte für die Leitfähigkeit bzw. die Aktivität in der Lösung abgezogen; diese Grenzwerte haben aber nicht die gleiche Bedeutung. VOLMER³ hat bereits darauf hingewiesen, daß die Übersättigung nur eine relative Größe ist.

Die beobachteten Vorgänge im einzelnen

In Abb. 1 sind 3 verschiedene Vorgänge unterscheidbar: a) Die Leitfähigkeitskurven fallen nicht sofort zu Beginn der Fällung mit konstanter Geschwindigkeit ab; vielmehr ist am Anfang eine kurze Anlaufzeit erkennbar. Diese tritt bei geringeren Konzentrationen am deutlichsten in Erscheinung. b) Im Anschluß an diese kurze Anlaufzeit fallen die Leitfähigkeitskurven nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ab. c) Nach einer bestimmten Zeit tritt ein Knick in den Leitfähigkeitskurven auf. Diese fallen nun erheblich langsamer, aber ebenfalls nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, weiter ab.

Diese 3 Vorgänge lassen sich durch quantitative Angaben charakterisieren, die in Tab. 1 enthalten sind.

Tabelle 1. Charakterisierung der bei den Leitfähigkeitsmessungen beobachteten Vorgänge

Konzentration der Lösungen	Mischungsverhältnis	a) Anlaufzeit (Minuten)	Halbwertszeit für den Vorgang b) (Minuten)	Halbwertszeit für den Vorgang c) (Minuten)	Schnittpunkt zwischen Vorgang b) und c) (Minuten)
0,01 m	äquivalent	≈ 0,3	≈ 0,1	1,3 ^b	≈ 1
0,002 m	äquivalent	≈ 0,3	0,4	3,5	2
0,001 m	äquivalent	≈ 0,5	0,8	6	4
0,0005 m	äquivalent	≈ 1,3	2,0	13	10
0,01 m	51 : 50	—	≈ 0,1	1,2	≈ 1

Vorgang a)

Die Länge der Anlaufzeit wurde durch Extrapolation des Vorgangs b) ermittelt. Diese Anlaufzeit ist nicht identisch mit der Induktionsperiode. Letztere ist definiert als die Zeit, nach der der Niederschlag sichtbar wird. Anlaufzeit und Induktionsperiode sind jedoch von der gleichen Größenordnung. In der Anlaufzeit ist die Zeit enthalten, die zur völligen Durchmischung der Lösungen erforderlich ist. Diese Zeit

³ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden 1939.

ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Ferner setzt während der Anlaufzeit die Keimbildung ein. Dabei entsteht in der Lösung die neue feste Phase, an deren Oberfläche sofort das Wachstum beginnt. Solange Keime entstehen, wächst die Oberfläche der festen Phase in verstärktem Maße an; dadurch kommt vermutlich der gekrümmte Verlauf der Leitfähigkeitskurven während der Anlaufzeit zustande.

Vorgang b)

Der Vorgang b) folgt, wie bereits erwähnt, einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die beobachteten Halbwertzeiten sind umgekehrt proportional den Anfangskonzentrationen in der Lösung (Tab. 1). Diese Gesetzmäßigkeit kommt dadurch zustande, daß die Geschwindigkeit des Vorganges der Oberfläche des Bodenkörpers pro Volumeneinheit der Lösung proportional ist; letztere aber ist ungefähr der Anfangskonzentration in der Lösung proportional.

Zunächst muß geprüft werden, ob dieser Vorgang durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein kann. Für die Diffusion in der Lösung gilt ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt, wenn man mit einem radialen Konzentrationsgefälle in der Lösung rechnet (vgl. II. Mitteilung)

$$k = \frac{4\pi\bar{r} \cdot z \cdot D}{V} \quad (4)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, \bar{r} der mittlere Radius der Kriställchen, z die Zahl der Kriställchen und V das Volumen der Lösung. Für die Zahl der Kriställchen kann man einsetzen

$$z = \frac{F}{4\pi\bar{r}^2} \quad (5)$$

wenn F die Gesamtoberfläche der Kriställchen ist.

Dann erhält man

$$k = \frac{DF}{\bar{r}V} \quad (6)$$

Führt man die relative Gesamtoberfläche $F_{rel} = F/F_{\infty}$ und die relative mittlere Kristallgröße $\bar{r}_{rel} = \bar{r}/\bar{r}_{\infty}$ ein, so wird

$$k = \frac{DF_{\infty}}{\bar{r}_{\infty}V} \cdot \frac{F_{rel}}{\bar{r}_{rel}} \quad (7)$$

bzw. mit den Werten $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $F_{\infty} \approx 65 \cdot 10^4 \cdot c_A' \text{ cm}^2$ (c_A' = Anfangskonzentration der zur Fällung benutzten Bariumnitratlösung in Mol/l), $\bar{r}_{\infty} \approx 10^{-3} \text{ cm}$, $V = 100 \text{ cm}^3$,

$$k \approx 65 c_A' F_{rel} / \bar{r}_{rel} \text{ sec}^{-1}.$$

(Für F_{∞} wurde der aus dem Isotopenaustausch ermittelte Wert für die spezifische Oberfläche des mit 0,01 molaren Lösungen gefällten Bariumsulfats eingesetzt, vgl. II. Mitteilung). Aus den radiochemischen Messungen wurden für die Fällung mit 0,01 molaren Lösungen sowohl die relative Gesamtoberfläche F_{rel} , als auch die relative Kristallgröße \bar{r}_{rel} als Funktion der Zeit berechnet (vgl. II. Mitteilung, Abb. 4 und 5). Daraus erhält man für das Verhältnis dieser beiden Größen F_{rel}/\bar{r}_{rel} die in Abb. 5 eingezeichneten Werte. Zu Beginn der Fällung ist die relative Gesamtoberfläche sehr viel größer als die relative mittlere Kristallgröße; 1 Minute nach Beginn der Fällung beträgt $F_{rel}/\bar{r}_{rel} \approx 20$. Verwendet man diesen Wert für alle Konzentrationen, so folgt für die Halbwertzeit eines Vorganges, der durch die Diffusion in der Lösung bestimmt wird,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{10^{-5}}{c_A'} \text{ Minuten.} \quad (8)$$

Die beobachteten Werte für die Halbwertzeit des Vorgangs b) liegen um etwa 2 Größenordnungen höher, als man nach Gl. (8) berechnet (vgl. Tab. 1). Das bedeutet aber, daß der Vorgang b) nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein kann.

Vorgang c)

Der Vorgang c) folgt ebenfalls einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Auch in diesem Falle sind die Halbwertzeiten den Anfangskonzentrationen in der Lösung umgekehrt proportional (Tab. 1).

Da der Vorgang c) etwa um eine Größenordnung langsamer abläuft als der Vorgang b), kann er ebenfalls nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit der Annahme von TURNBULL², daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sei, wenn die Kristalle eine bestimmte Größe erreicht haben. Alle beobachteten Vorgänge laufen erheblich langsamer ab, als man für einen Diffusionsvorgang in der Lösung erwartet. Auch DOREMUS⁴ hat in jüngster Zeit darauf hingewiesen, daß die Diffusion in der Lösung für das Kristallwachstum keine Rolle spielen kann.

⁴ R. H. DOREMUS, J. physio. Chem. 62 (1958) 1068.

Vergleicht man mit den radiochemischen Messungen, so findet man unter den gleichen Fällungsbedingungen für den Vorgang c) dieselbe Halbwertzeit wie für die OSTWALDSche Reifung.

Wachstum und Reifung

Der Periode der Reifung ist die Periode des Wachstums vorgelagert. Demzufolge wird das Wachstum sehr wahrscheinlich durch Vorgang b) beschrieben. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß Vorgang b) in dem Zeitintervall beobachtet wird, in dem auf Grund der radiochemischen Messungen die Periode des Wachstums liegen muß (< 1 Minute bei der Fällung mit 0,01 molaren Lösungen).

Wie die vorausgehende Betrachtung zeigte, ist für die beiden Teilvorgänge während des Kristallwachstums – Wachstum und Reifung – die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung geschwindigkeitsbestimmend. Allerdings ist die Geschwindigkeit in beiden Fällen um etwa eine Größenordnung verschieden.

Dies kann zwei Ursachen haben:

1. Infolge der Reifung wird die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers um fast eine Größenordnung kleiner. Dies kann bewirken, daß während der Reifung eine größere Halbwertzeit für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung beobachtet wird als während des Wachstums.

2. Während des Wachstums werden an der Oberfläche der

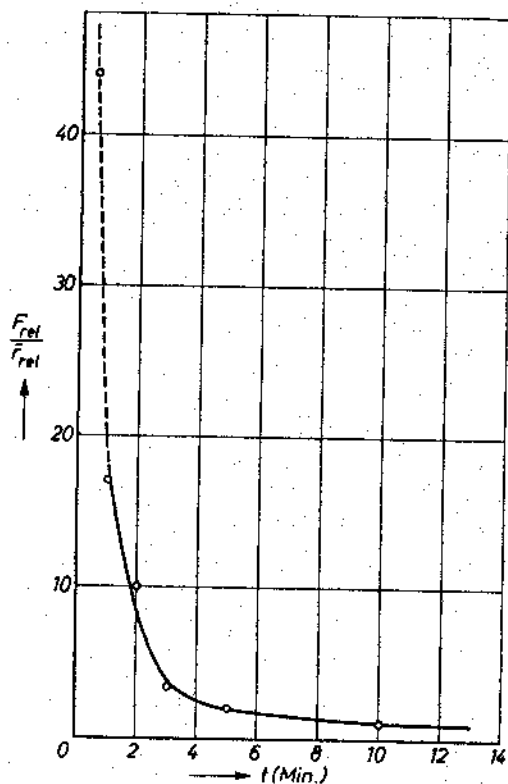


Abb. 5. Das Verhältnis der relativen Gesamtoberfläche der Bariumsulfatkristalle zur relativen mittleren Kristallgröße als Funktion der Zeit, berechnet aus den radiochemischen Messungen

Bariumsulfatkristalle Bariumionen und Sulfationen oder Bariumsulfatmoleküle eingebaut. Bei der OSTWALDSchen Reifung müssen Bariumsulfatmoleküle bzw. Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche kleinerer Kristalle abgelöst werden, bevor sie in die Oberfläche größerer Kristalle wieder eingebaut werden können. Man könnte sich vorstellen, daß die Ablösung von Bariumsulfatmolekülen oder von Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche einen höheren Energieaufwand erfordert als der Einbau der auf die Oberfläche auftretenden Moleküle oder Ionen. Demzufolge ist zu vermuten, daß die Reifung langsamer erfolgt als das Wachstum und daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der OSTWALDSchen Reifung darin besteht, daß Bariumsulfatmoleküle oder Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche der kleineren Kristalle abgelöst werden müssen.

In der Lösung stellt sich das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Bariumsulfat und seinen Ionen ein. Man darf annehmen, daß die Einstellung dieses Gleichgewichts außerordentlich rasch erfolgt. (Ähnliche Ionenreaktionen in wässrigen Lösungen sind von EIGEN⁵ untersucht worden.) Durch dieses Dissoziationsgleichgewicht ist das Verhältnis von Bariumionen zu Sulfationen in der Lösung festgelegt. Die Dissoziationskonstante ist nicht bekannt. Die Konzentration der Bariumionen bzw. Sulfationen in der Lösung ist wahrscheinlich sehr viel größer als die Konzentration der Bariumsulfatmoleküle.

Diese Diskussion steht im Einklang mit den beobachteten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

3. Vor- und Nachteile von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen

Zum Schluß sollen die Vor- und Nachteile der Leitfähigkeitsmessungen und der radiochemischen Messungen einander gegenübergestellt werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind einfacher durchzuführen als die radiochemischen Messungen und lassen sich in kleineren Zeitabständen vornehmen. (Die Leitfähigkeit kann bei diskontinuierlicher Messung im Abstand von etwa 10 Sekunden abgelesen werden; doch sind auch kontinuierliche Messungen möglich. Bei den radiochemischen Messungen können höchstens im Abstand von etwa 30 Sekunden Proben entnommen werden.) Durch die Leitfähigkeitsmessungen werden nur die Ionen erfaßt, durch die radiochemischen Messungen alle gelösten

⁵ M. EIGEN, Discuss. Faraday Soc. 24 (1957) 25.

markierten Individuen. In die Leitfähigkeitsmessungen gehen alle in der Lösung vorhandenen Ionen ein, auch die Ionen, die bei der Fällungsreaktion nicht beteiligt sind (z. B. Natriumionen und Nitrationen); bei den radiochemischen Messungen werden nur die markierten Individuen gemessen. Der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper, der einen vertieften Einblick in die Teilvorgänge einer Fällungsreaktion vermittelt, ist nur mit Hilfe von markierten Nukliden zugänglich.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß sich beide Untersuchungsmethoden, radiochemische Messungen und Leitfähigkeitsmessungen, sehr gut ergänzen.

Herrn Prof. C. WAGNER, Göttingen, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektren einiger Mono- und Diaminoacridine bei Tieftemperatur

Von

ARNOLD WITTE* und VALENTIN ZANKER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 7. 59)

Es werden die Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektren von 4 Mono- und 4 Diaminoacridinen gemessen. Die Banden werden nach dem PLATTSchen Elektronenmodell zugeordnet und die Veränderung der einzelnen Banden bezüglich Lage und Intensität im Vergleich zum Grundkörper beobachtet. Es wird festgestellt, daß die Einführung einer NH_2 -Gruppe immer einen bathochromen Effekt auf die langstwellige 1L_a -Bande bewirkt. Der Übergang in den 1L_s -Zustand wird in der Lage wenig beeinflusst. Die intensive 1B_s -Bande wird wie der Übergang in den 1L_s -Zustand nach langen Wellen verschoben. Die vor dieser Bande liegende Inflexion, die beim Acridin ebenfalls vorhanden, jedoch sehr intensitätsschwach ist, kann noch nicht eindeutig klassifiziert werden.

Die Salzbildung bewirkt ähnlich wie beim Acridin eine langwellige Verschiebung der 1L_s - und 1L_a -Banden. Die 1L_s -Banden bleiben beim 1- und 4-Aminoacridin (letzteres bei Normaltemperatur gemessen) wie beim Acridin fast lagekonstant, während sie beim 2- und 3-Isomeren, ähnlich den anderen Banden, langwellig verschoben werden. Das 4-Aminoacridin zeigt bei Tieftemperatur eine anomale Salzbildung. Das erste Proton wird hier am Aminostickstoff angelagert, was durch die Übereinstimmung des Spektrums mit dem der Acridinbase bewiesen wird.

Der Einfluß einer zweiten NH_2 -Gruppe zeigt sich beim 4,5-Diaminoacridin in einer nur ganz geringfügigen Änderung des Spektrums des 4-Aminoacridins. Hier hat die zweite Aminogruppe keinen weiteren Einfluß auf das Elektronensystem. Beim 2,6-Diaminoderivat dagegen wird durch die zweite NH_2 -Gruppe der auxochrome Effekt der ersten weiter verstärkt. Sehr stark veränderte Spektren ergeben sich schließlich für das symmetrische 2,7- und 3,6-Diaminoacridin. Ein Deutungsversuch der Banden bei diesen beiden Derivaten nach PLATT führt zu dem Befund, daß die Farbbande nicht mehr — wie bisher angenommen —

* Auszug aus der Dissertation von A. WITTE, Fak. f. Allgem. Wissensch., T. H. München.