

## Chemisches Kolloquium der Universität Mainz und der Gesellschaft Deutscher Chemiker

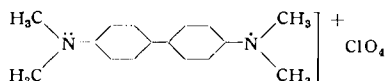
Ortsverband Mainz-Wiesbaden, 18. Mai 1956

Aus Anlaß der Ehrenpromotion von Herrn Dr. Ch. Marschall wurden folgende Vorträge gehalten:

CH. MARSCHALL, Cavalaire s. Mer: *Forschungswege und Ziele, ein Rückblick.*

R. WIZINGER-AUST, Basel: *Über Absorptionsfarben zweiter Ordnung.*

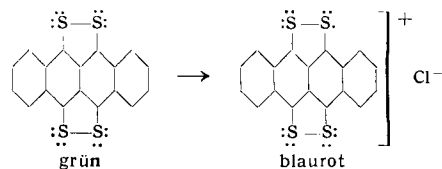
Auf Grund von Beobachtungen an „merichinoiden“ Farbstoffen (Radikal-Salzen) aus Benzidin-Derivaten stellte J. Piccard 1913 die Hypothese der „Absorptionsfarben zweiter Ordnung“ auf. Diese sollten dann auftreten, wenn eine homologe Reihe farbiger Verbindungen die gewöhnliche Reihenfolge der Farben schon einmal durchlaufen habe und nun noch weitere bathochrom wirkende Gruppen eingeführt würden. Durch zuverlässige IR-Messungen ließ sich diese Hypothese damals noch nicht bestätigen. Gemeinsam mit M. Ertaman wurden die wichtigsten Benzidinium-Salze mit Hilfe des Beckman-Spektralphotometers Modell DU erneut untersucht. Das gelbgrüne Tetramethylbenzidinium-Salz:



zeigt ein kurzwelliges steiles Maximum bei 472 m $\mu$  und außerdem eine sehr breite Bande, welche im Rot anfängt und bei 1010 m $\mu$  ihr Hauptmaximum erreicht. Dieses Farbsalz stellt also einen Übergangstyp dar. Ein wirkliches Orangegelb zweiter Ordnung tritt beim analogen Tetraphenylbenzidinium-Salz auf. Hier ist die breite langwellige Bande praktisch vollständig ins Infrarot vorgeückt. Das Maximum liegt im Infrarot weit über 1100 m $\mu$ . In diesem Bereich arbeitete die Photozelle nicht mehr zuverlässig. Auch das bläuliche Rot des Tetrabiphenylbenzidinium-Salzes erwies sich als Farbe zweiter Ordnung, doch war hier die genaue Absorptionsmessung auch noch durch die Unbeständigkeit des Farbsalzes erschwert.

Bei dem in Lösung grüngelben Nitrosodimethylanilin glaubte Hartley photographisch eine vom äußersten Rot ins Infrarot reichende Bande festgestellt zu haben. Daraus wurde von F. R. Strauss 1913, bzw. von J. Piccard 1918 die naheliegende Hypothese abgeleitet, daß das grünstichige Gelb des p-Nitrosodiphenylamins bzw. das Orangegelb des p-Nitrosotriphenylamins Farben zweiter Ordnung seien. Dies ist aber nicht der Fall. Das Plattenmaterial Hartleys war im langwelligen Gebiet nicht hinreichend empfindlich gewesen. Die drei Nitrosokörper zeigen am kurzwelligen Spektralende eine steile Bande und außerdem im Rot ( $\lambda_{\text{max}}$  zwischen 670/700 m $\mu$ ) ein niederes flaches Maximum. Die Bande ist bei Beginn des Infrarots in allen drei Fällen bereits abgeklungen.

Ein Blaurot zweiter Ordnung wurde einwandfrei nachgewiesen bei dem von Ch. Marschall durch saure Oxydation des grünen Tetrathiotetracens dargestellten, recht beständigen Radikalsalz IV.



Da in wäßriger Lösung die Wasserbande bei 1,4  $\mu$  störte, wurden die Messungen in D<sub>2</sub>O und in Methanol in dünner Schicht auf der mit Bolometer registrierenden Infrarotapparatur von R. Mecke in Freiburg i. Br. vorgenommen. Das Hauptmaximum im Sichtbaren liegt bei 573 m $\mu$ , dasjenige im Infrarot bei rund 1260 m $\mu$ .

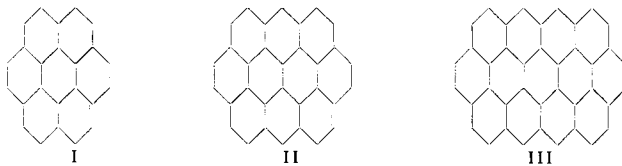
Das analoge Radikal-Salz des Tetraselentetracens ist sogar ein Blau zweiter Ordnung. Hier macht die genaue Messung wegen der Schwerlöslichkeit des Präparats Schwierigkeiten. Diese beiden Radikal-Salze dürften die langwelligste Valenzelektronen-Absorption unter den bisher untersuchten organischen Verbindungen aufweisen.

E. CLAR, Glasgow: *Vom Benzol zum Graphit, ein Überblick über die Bauprinzipien der mehrkernigen Kohlenwasserstoffe.*

Die Anellierungsreihe der Acene wird an Hand ihrer p-Banden der Absorptionsspektren entwickelt und die Zunahme der Reaktivität, und die Rotverschiebung der p-Banden in reziproken Kernladungen oder Ordnungszahlen quantitativ dargestellt. Mit Hilfe eines Termschemas werden die p-Banden in Beziehung zu den verbotenen Singulett  $\rightarrow$  Triplett und Triplett  $\rightarrow$  Singulett Übergängen gebracht, wie sie in dem Phosphoreszenzspektrum beobachtet werden. Es läßt sich so voraussagen, daß der Triplett-Zustand des Oktacens tiefer als der Grundzustand liegen muß und daß es daher mit den bisherigen Methoden nicht darstellbar sein wird.

Ferner wird die Reihe der para-Polyphenylene erörtert. Im Gegensatz zu den Acenen werden diese auch mit einer unendlichen Anzahl von Benzolringen nicht farbig und bleiben sehr stabil und wenig reaktiv. Von den Polyphenylenen werden die höherkondensierten Kohlenwasserstoffe Terrylen und Quaterrylen abgeleitet und neue Synthesen zu ihrer Darstellung beschrieben.

Schließlich wird der Reihe Coronen I, Ovalen II das nächste



Glied III hinzugefügt, seine Synthese und das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse beschrieben. [VB 805]

## Rundschau

Ein neues Eisensulfid, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Smythit, beschreiben R. C. Erd und H. T. Evans, jr. In Calcitkristallen von Bloomington, Indiana, wurde in Form winziger, plattenartiger Kristalleinschlüsse ein neues Eisensulfid mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie denjenigen des Pyrrhotits beobachtet. Die Kristalle geben jedoch ein völlig verschiedenes Pulverdiagramm, haben dunkelbronzefarbene Farbe und sind stark ferromagnetisch. Die Idealformel ist Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, jedoch enthält das Mineral geringe Mengen Ni. Die Kristalle sind rhomboedrisch, die Dichte beträgt 4,06  $\pm$  0,03. Eine Synthese gelang bisher noch nicht. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2017 [1956]). —Ma. (Rd 256)

Elementares Titan aus Titansulfid stellten R. Schwarz und R. Köster her. Durch Überleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff-Dampf über reines Titandioxyd bei 900 bis 1000 °C entstand ein Sulfid der Zusammensetzung TiS<sub>2</sub> bis Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, welches mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Aluminium, Calcium, Calciumhydrid und Magnesium behandelt wurde. Doch nur mit Magnesium konnte ein reines Produkt (98–99 % Titan) erhalten werden. Dazu wurde das Titansulfid mit der doppelten Menge Magnesium zu kleinen Briketts verpreßt und bei 1000 °C im Argon-Strom umgesetzt. Unter Luftausschluß wurden Magnesiumsulfid und überschüssiges Magnesium mit 1 n Salzsäure herausgelöst und das Titan abfiltriert. Beim Lösen aufgenommenen Wasserstoff wird durch Ausheizen im Hochvakuum entfernt; sodann wird das Titan unter Argon oder im Hochvakuum gesintert, da sonst pyrophore Produkte entstehen. (Z. anorg. allg. Chem. 285, 1 [1956]). —Eb. (Rd 271)

Neue Isotopen von Einsteinium und Fermium isolierten M. Jones, R. P. Schuman und Mitarbeiter. Durch Neutronenbeschuß von Plutonium erhielten sie vier Isotopen von Einsteinium: <sup>253</sup>Es mit 20,03 Tagen Halbwertszeit, das 6,636 MeV und 6,24 MeV  $\alpha$ -Teilchen, sowie 42 und 393 KeV  $\gamma$ -Strahlen emittiert. <sup>254m</sup>Es ist ein  $\beta$ -Strahler mit 1,04 MeV  $\beta$ -Strahlen und 0,680 MeV  $\gamma$ -Strahlen, Halbwertszeit ist 38,5 h. <sup>254</sup>Es ein  $\alpha$ -Strahler und emittiert  $\alpha$ -Teilchen von 6,42 MeV. Ein  $\beta$ -Strahler ist <sup>255</sup>Es mit einer Halbwertszeit von 24 h. Die Fermium-Isotopen sind <sup>254</sup>Fm, das  $\alpha$ -Strahlen mit 7,20 MeV emittiert, eine Halbwertszeit von 3,24 h besitzt und <sup>256</sup>Fm mit einer Halbwertszeit von 21,5 h und einer  $\alpha$ -Emission von 7,08 MeV. (Physic. Rev. 102, 203 [1956]). —Wi. (Rd 302)

Über Silikon-Kautschuk berichteten J. H. Lorenz und M. L. Dunham. Der bisher verwendete „Dimethyl“-Silikon-Kautschuk wird durch Einbau von Vinyl-Gruppen (über Methyl-, Äthyl- und Phenylsiloxan) im Verhältnis 1:1350 zum Silikon verbessert. Die Polymerisation kann gut gelenkt werden. Man verwendet relativ reaktionsträge Peroxyde des Di-tert.-alkyl-Typs, doch kann auch Benzoylperoxyd benutzt werden. Vermutlich entstehen 1,2-Propylen-Bindungen oder Trimethylen-Brücken. Die Vernetzung tritt erst bei 140 °C durch die Radikale ein. Große, aus Schichten aufgebaute Silikon-Kautschukteile können hergestellt und bei 250 °C ohne Nachteile rasch nachpolymerisiert werden. Mit Ruß gefüllt wird der Kautschuk leitfähig und für Heizelemente verwendbar sowie zur Abschirmung für elektrische Geräte, die bei hohen Temperaturen betrieben werden. (Chem. Engng. News 34, 2798 [1956]). —Se. (Rd 284)