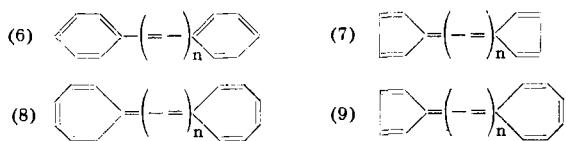
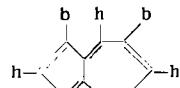


2. Aus den Anregungsenergien kann man schließen, daß nur bei den Verbindungsklassen (6) und (9) mit wachsendem n eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption eintritt. In den Reihen (7) und (8) verschiebt sich das Absorptions-Maximum mit wachsendem n nach kurzen Wellen. Gleiches gilt in der Reihe Fulven - Benzfulven - Dibenzfulven.



Wäre mit der Hydrierung des Porphyrin-Systems nicht eine bathochrome Absorptionsverschiebung verbunden, so könnte Chlorophyll nicht grün sein.

Porphyrin → Tetrahydroporphyrin		
Anreg. Energie ..	0,391	0,370
λ_{max}	6300 Å	8000 Å
 b = hypsochr. Effekt h = bathochr. Effekt		
b h		

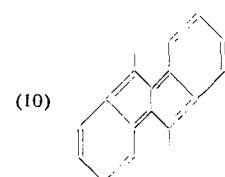
Auch die Einflüsse der Substituenten am Azulen-System auf die Lichtabsorption gehen auf elektronische - sog. natürliche - Effekte zurück, d. h. sie sind nicht sterisch bedingt.

3. Die Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität läßt sich nach der MO-Methode berechnen. Für die isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_8$ stimmen die gefundenen mit den berechneten Werten gut überein:

	Naphthalin	Benzfulven	Azulen
berechnet	+ 2,06	+ 1,04	+ 2,38
gefunden	+ 2,22	+ 1,2	+ 2,27

Für die nicht bekannten Verbindungen Pentalen und Heptalen wurden stark negative Exaltationen berechnet: Pentalen - 2,53; Heptalen - 9,93. Dibenzpentalen müßte eine Exaltation von -0,46 haben, das bekannte Dimethyl-dibenz-pentalen (10) zeigt tatsächlich den ungewöhnlich niedrigen Wert von +0,8.

Auch die Derivate des Heptalens müssen noch sehr negative Exaltationen haben, möglicherweise ist daher ihre Darstellung bis jetzt nicht gelungen. [VB 291]



am 24. Februar 1960

H. WEISZ, Wien: *Die Ringofen-Technik, eine neue Methode in der Mikroanalyse.*

Die Ringofenmethode wurde ursprünglich entwickelt, um Trennungen in einem Tropfen von etwa 1,5 μl auszuführen. Der Ringofen besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Heizblock, welcher in der Mitte eine vertikale durchgehende Bohrung von 22 mm lichter Weite hat. Der Probetropfen wird in die Mitte eines Rundfilterpapiers aufgetragen, die eine Gruppe von Probeanteilen wird durch ein geeignetes Reagens gefällt, also auf dem Papier lokal fixiert; hernach wird das Filter auf den Ringofen so aufgelegt, daß der Tüpfelfleck in die Mitte der Heizblockbohrung zu liegen kommt. Mit einem geeigneten Lösungsmittel werden die ungefällt gebliebenen Probenanteile unter Ausnützung der Kapillarität des Filterpapiers ausgewaschen; sie wandern mit dem Lösungsmittel so lange nach außen bis sie den Rand der Bohrung des auf etwa 110 °C erwärmten Heizblockes erreichen. Dort verdampft das Lösungsmittel und die gelösten Probenanteile bleiben in einer scharf ausgebildeten Ringzone von 22 mm Durchmesser zurück. Der innere Tüpfelfleck mit dem fixierten Niederschlag wird ausgestanzt, auf ein anderes Filter übertragen und abermals in geeigneter Weise getrennt. Die entstandenen Ringe werden in Sektoren zerteilt, auf denen durch Besprühen mit geeigneten Reagenzien die einzelnen Substanzen als scharf ausgebildete Kreisbögen (0,1-0,3 mm stark) nachgewiesen werden. Es wurden mehrere Trennungsgänge für eine größere Zahl von Metallen in einem Tropfen entwickelt^{1).}

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 66, 685 [1954].

Da diese Technik die Anreicherung von Substanzen in Form von scharfen, immer gleich großen Ringen ermöglicht, wurde sie zur tüpfelkolorimetrischen halb-quantitativen Analyse herangezogen; es werden jeweils drei Ringe aus verschiedenen Probetropfenzahlen hergestellt, entwickelt und mit einer Standardskala verglichen, zur Bereitung der übrigens zumeist haltbaren Standardskala wird nur mehr eine einzige Standardlösung benötigt, da sich die Standardringe voneinander nur durch die Anzahl an Standardlösungstropfen, aus denen sie hergestellt wurden, unterscheiden. Der Fehler beträgt etwa $\pm 5-8$ Relativ-% bei einer Probemenge von etwa 2 μg . Methoden zur Bestimmung von Cu, Cd, Fe, Ni, Co, Al, Zn, U, Be, Mg, K liegen vor. In der angewandten und Lebensmittel-Chemie, der Kriminologie und bei Untersuchungen von Kunstgegenständen wurden diese Methoden vielfach angewendet.

Auch zur Untersuchung radioaktiver Substanzen wurde diese Technik herangezogen: Der Probetropfen wird gemeinsam mit einem Tropfen der in Frage kommenden Ionen in inaktiver Form wieder auf ein Rundfilter aufgetragen und ein normaler chemischer Trennungsgang ausgeführt. Die Sektoren werden sodann autoradiographiert und liefern äußerst scharfe Abbildungen mit geringsten Mengen aktiver Substanzen. Kombinationen mit Elektrographie und Papierchromatographie sind gleichfalls möglich.

[VB 307]

Anorganisch-Chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 26. Januar 1960

H. L. KRAUSS, München: *Neuere Ergebnisse aus der anorganischen Chemie des Chroms.*

Im Gegensatz zu Literaturangaben führt die Reduktion von Cr(VI)-Verbindungen in wäßrigem Medium intermediately nicht zu 4-wertigem Cr, sondern ggf. zu Chromi-Chromaten; speziell bei der Reaktion zwischen Cr^{3+} und Cr^{6+} konnten die Verbindungen $(\text{Cr}(\text{OH})_2)_2$, (CrO_4H) und $(\text{Cr}(\text{OH})_2)_2(\text{CrO}_4)$ identifiziert werden.

Die Reduktion von Chromtrioxid und Chromyl-Verbindungen um zwei Oxydationsstufen gelingt dagegen durch Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in CCl_4 . Die Reaktionsprodukte wurden analytisch und magnetochemisch als Chrom(IV)-Verbindungen identifiziert. Im einzelnen leiten sich die Substanzen von der ortho- und meta-Chrom(IV)-Säure, H_4CrO_4 bzw. H_2CrO_3 ab, bei teilweiser Veresterung mit organischem Hydroxyl oder mit Halogenwasserstoff. Aus den erhaltenen Produkten ließ sich der Reaktionsverlauf mit Hilfe kinetischer und optischer Daten weitgehend aufklären, speziell im Falle der Umsetzung CrO_3 /Alkohol. Der Etardsehs Reaktion, die ebenfalls in die untersuchte Gruppe fällt, konnten in der Umsetzung mit tert.-Butylchromat und mit dem erstmals dargestellten Chromylacetat Analoga an die Seite gestellt werden. Die gefundenen Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß die Stufe des Chrom(IV) als normales Zwischenprodukt bei der Chromat-Reduktion durchlaufen wird, jedoch in nicht-wärigem Medium sofort unter Disproportionierung weiter reagiert.

Bei Untersuchungen über das Chrom(V) in den Weinland-Komplexen ergab sich spektroskopisch, daß die Reaktion zwischen CrO_3 und HCl in nichtwärigem Medium zunächst zu $(\text{CrOCl}_5)^{2-}$ führt, das durch Ausfällen als Salz isoliert werden kann. Zugabe von CCl_4 zu der Eisessig-Lösung des Ions fällt ein rotes Öl aus, das im Hochvakuum oder mit Trägergas destilliert werden kann, und in dem spektroskopisch sowie durch Oxydationszahl-Bestimmung 5-wertiges Chrom nachgewiesen werden konnte. Die Reindarstellung der Cr(V)-Verbindung ist bisher noch nicht gelungen.

[VB 304]

GDCh-Ortsverband Aachen

am 29. Januar 1960

M. EIGEN, Göttingen: *Untersuchungen sehr schneller Reaktionen in Lösungen mit Hilfe der Relaxationsspektrometrie.*

Ein Reaktionssystem, dessen Gleichgewicht durch Veränderung eines äußeren Parameters (Druck, Temperatur, elektrische Feldstärke) gestört wird, sucht durch innere Umwandlungen seinen Zustand auf dem kürzesten Wege wieder den äußeren Bedingungen anzupassen. Dieser Ausgleichsvorgang, die chemische Relaxation, ist mit einem charakteristischen Spektrum von Zeitkonstanten verbunden, die in definiertem Zusammenhang mit den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Umwandlungsstufen stehen. Die auf der Grundlage dieses Prinzips entwickelten Meßverfahren gestatten eine praktisch lückenlose Untersuchung schneller Reaktionen in Lösungen im Zeitbereich zwischen 1 und $5 \cdot 10^{-10}$ sec. Einige Anwendungen der Methode wurden diskutiert.

Kinetik der Metallkomplexbildung: Ein Metallkomplex bildet sich durch stufenweise Substitution der Wassermoleküle der Koordinationsschalen der Metallionen durch die Komplexbilagenden. Wassermoleküle der äußeren Koordinationsschalen werden in allgemeinen bereits in ca. 10^{-9} sec ersetzt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtorganges liegt bei der Substitution der 1. H_2O -Molekel der inneren Koordinationsschale. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen hier in charakteristischer Weise von der Natur des Metallions ab und zeigen Werte zwischen 10^2 (Be^{2+}), 10^7 (Ca^{2+}) und 10^9 sec $^{-1}$ (oberer Grenzwert s. o.). Spezifische Einflüsse wie Kristallfeld-Stabilisation kommen bei den Übergangselementen (z. B. Ni^{2+}) deutlich zum Ausdruck. Die nunmehr zur Verfügung stehenden Daten gestatten die Erklärung einer Reihe von interessanten Erscheinungen (wie Metallionenspezifität bei enzymatischen Prozessen, Ca-Mg-Antagonismus, usw.).

Kinetik der protolytischen Reaktionen: Diese gehören zu den schnellsten der bisher untersuchten Reaktionen. Einfache Rekombinationen von Protonen oder Defektprotonen mit Gegenionen sind durchweg diffusionsbestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante erreicht die Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} l/mol.sec. Diese sehr hohen Werte werden durch den besonderen Bewegungsmechanismus der lösungsmitteligenen Ionen (Protonensprünge in H-Brücken) erklärt. Ist die Verbindung des Protons mit der H-Brückenstruktur des Wassers durch innere H-Brücken blockiert (wie im Falle der Salicylsäure), so wird die Rekombination (hier mit OH^-) erheblich verzögert (um ca. 3 Größenordnungen im vorliegenden Falle). Den unmittelbaren Einfluß der H-Brückenstruktur erkennt man auch aus Messungen der Geschwindigkeit des Protonenübergangs zwischen den ionisierbaren Gruppen der gleichen Moleküle, z. B. bei Aminosäuren oder Polypeptiden. (Untersucht wurden die Aminobenzoësäuren sowie Cystein: Protonenübergang zwischen Sulphydryl- und Amino-Gruppe). Sobald sich zwischen Protondonator und -acceptor eine H-Brückenverbindung — z. B. unter Beteiligung von H_2O -Molekülen der Umgebung — ausbilden kann, verläuft der Übergang unverhältnismäßig schnell, und zwar um mehrere Größenordnungen schneller als man aus der normalen Dissoziationsgeschwindigkeit der betreffenden Säuregruppe erwarten sollte.

Makroskopische H-Brückensysteme mit Überschuß und Defektprotonen zeigen ein analoges Verhalten wie p,n-Elektronenhalbleitersysteme. Derartige schnelle Reigenschaften protolytischer Systeme sind für biologische Prozesse von Bedeutung.

[VB 299]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 11. Februar 1960

K. PÄTZ, Berlin: *Anorganische Halbleiter und über die Darstellung des schwarzen Phosphors aus der weißen Modifikation.*

Der Begriff des Halbleiters wurde in Zusammenhang mit der Stellung der halbleitenden Elemente im Periodensystem erläutert.

Das Verhalten des gelben Phosphors unter Luftabschluß bei Temperaturen bis 573°K und verschieden hohem Druck wurde geschildert. Ein Beispiel für eine irreversible, echte Modifikationsumwandlung unter erhöhter Temperatur bei hohem Druck ist die Darstellung des schwarzen Phosphors. Es gelang, an Reihenuntersuchungen bei varierten Bedingungen eine Gesetzmäßigkeit für die Modifikationsumwandlung zu finden. Außerdem wurde durch Untersuchungen mit hohem Druck im Gebiet von 223°K bei anschließender Aufheizung eine Theorie des Umwandlungscharakters bestätigt, nach der dieser Prozeß in der Art einer Keimbildung abläuft.

Der Versuchsbereich liegt zwischen $11\,700 \text{ kg cm}^{-2}$ und $48\,538 \text{ kg cm}^{-2}$ bei 223°K bis 573°K . Elektronenoptische Aufnahmen und Debye-Scherrer-Diagramme bestätigen den kristallinen Charakter der schwarzen Modifikation mit den Gitterkonstanten $a = 3,31 \text{ \AA}$, $b = 4,38 \text{ \AA}$, $c = 10,50 \text{ \AA}$ in einem rhombischen Gitter.

[VB 301]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 2. Februar 1960

IDA NODDACK-TACKÉ, Bamberg: *Über eine Erweiterung des Periodensystems der chemischen Elemente.*

Vortr. schilderte neuere gemeinsame Arbeiten mit W. Noddack über natürliche transurane Elemente, die 1923 begonnen wurden.

Im Periodensystem bestehen häufig einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und den Ordnungszahlen. Sie wurden benutzt, um Eigenschaften der Elemente von $Z = 93$ bis $Z = 118$ zu berechnen: Wellenlängen der Röntgenserien, Atomgewichte, Atomvolumina, Dichten, Schmelz- und Siedepunkte, Ionenradien, Ionisationsarbeiten und magnetische Suszeptibilitäten.

Von den Eigenschaften der chemischen Verbindungen wurden extrapoliert die Bildungsarbeiten einiger Ionen, einiger Salze, der Oxyde, der Chloride und der Sulfide. Aus diesen Daten lassen sich die Arten der Vorkommen in der Natur, sowie Wege zur präparativen Anreicherung bestimmen, — vorausgesetzt, daß diese Transurane in der Natur vorhanden sind.

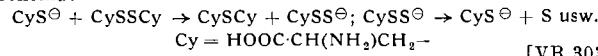
Experimentelle Arbeiten galten vor allem der Eka-Platin-Gruppe. Einer in älteren Arbeiten auch von anderer Seite beobachteten natürlichen Radioaktivität des Platins und der Platinminerale wurde 30 Jahre lang nachgegangen. Vortr. konnte in vielen dieser Erze, vor allem Osmiridium-Arten, eine schwache Aktivität nachweisen. Im Osmiridium sollten danach mindestens zwei β -Strahler vorhanden sein. Schloß man das Erz nach der klassischen Methode auf, so ging ein Teil der Aktivität mit dem Os_4 in das Destillat. Dieser Anteil, der einen β -Strahler enthält, ist nach den Befunden der Vortr. dem Os sehr ähnlich, konnte aber durch chemische Reagentien abgetrennt und um den Faktor 500 angereichert werden. Wegen seiner Eigenschaften, die weitgehend mit den für das Eka-Os vorausgesagten übereinstimmen, scheint es Vortr. wahrscheinlich, daß es sich bei diesem β -Strahler um das bisher unbekannte natürliche Eka-Os handelt. Durch seinen Zerfall sollte dann das Element Eka-Ir entstehen. Da im Rückstand der Alkalischmelze ein zweiter β -Strahler vorkommt, dessen chemische Eigenschaften denen des Ir ähneln, sprach ihn die Vortr. als Eka-Ir an. (Aus ihm sollte das Eka-Pt entstehen). [VB 300]

am 16. Februar 1960

H. ZAHN, Aachen: *Neues aus der Protein-Chemie der Wolle.*

In carbonisierter Wolle ist der Gehalt an Amino-Endgruppen des Serins auf das fünffache, des Threonins auf das doppelte gestiegen (Analyse durch Chromatographie von Hydrolysaten der bei $\text{pH} 5$ dinitrophenylierten Faserpräparate an Nylon 66-Pulver nach der erstmalig 1956 von H. Steuerle¹) beschriebenen Methode). In gründlich neutralisierter Wolle ist der Amino-Endgruppengehalt von Seri- und Threonin wieder fast auf den Wert der nicht carbonisierten Wolle gesunken. Die Befunde werden durch reversible N-O-Peptidyl-Verschiebung erklärt.

Die ca. 25μ Mole Cystein/g Wolle lösen nicht nur Disulfid-Austauschreaktionen²) aus, sondern katalysieren die Lanthionin-Bildung³) bei der Einwirkung z. B. von $n/10$ Sodalösung bei 45°C auf Wolle. In 4 h werden 1,1 % Lanthionin gebildet, dagegen nur 0,4 %, wenn 15 μ Mole Cystein zuvor durch Reaktion mit N-Äthylmaleimid blockiert wurden. Erhöht man die Zahl der Cystein-Reste in Wolle durch Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{SH-CH}_2\text{COOH}$, so entsteht Lanthionin auch im sauren Milieu⁴). Die Ergebnisse werden unter Anlehnung an den Mechanismus von A. J. Parker und N. Kharasch⁵) für die Lanthionin-Bildung mit KCN, durch C-nucleophilen Angriff von RS^\ominus am β -Kohlenstoff der Cystein-Derivate $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S-X}$ ($\text{X} = \text{SO}_3\text{H}$, $-\text{S-CH}_2\text{COOH}$) gedeutet. Auch aus Serumalbumin entsteht bei der irreversiblen Denaturierung (z. B. durch Einwirkung von 8 m Harnstoff-Lösung bei $\text{pH} 9,7$ und 30°C in 2 h) Lanthionin (z. B. 0,6 %)⁶). Diese SH-Gruppen katalysierte Bildung von intermolekularen Lanthionin-Brücken verläuft vermutlich simultan zur Disulfid-Austauschreaktion nach folgendem Schema:



[VB 303]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 11. Februar 1960

L. KÜCHLER, Frankfurt/M.: *Möglichkeiten und Aussichten der technischen Strahlenchemie⁷.*

Die Aussichten für die Verwendung energiereicher Strahlen zur Auslösung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab werden vielfach sehr optimistisch beurteilt. Ein Vergleich mit der Photochemie, die in der chemischen Industrie nur eine äußerst bescheidene Rolle spielt, läßt erkennen, daß die hochgespannten Er-

¹) Diplomarb., Heidelberg 1956, Dissert., Heidelberg 1957; H. Zahn u. E. Hille, Z. Naturforsch. 13b, 824 [1958]; H. Zahn u. H. Steuerle, Biochem. Z. 331, 29 [1958]; H. Steuerle u. E. Hille, Biochem. Z. 331, 220 [1959].

²) Ch. Huggins, D. F. Tapley u. E. V. Jensen, Nature [London] 167, 592 [1951]; H. Zahn, Angew. Chem. 71, 83 [1959].

³) Deutung der Lanthionin-Bildung via α -Aminoacrylsäure vgl. A. Schöberl u. A. Wagner sowie J. M. Swan, Angew. Chem. 68, 215 [1956].

⁴) H. Zahn, F. W. Kunitz u. D. Hildebrand, Diskussionsvortrag 2. Intern. Wolforschungskonferenz, Harrogate, 18.—28. Mai 1960.

⁵) A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 [1959].

⁶) H. Zahn u. F. W. Kunitz, unveröffentl. Versuche 1960.

⁷) Eine ausführliche Veröffentlichung des Vortrags wird demnächst in der „Chemie-Ingenieur-Technik“ erscheinen.