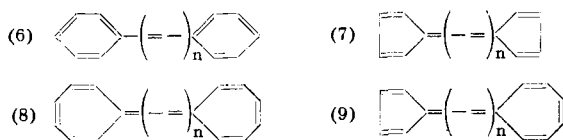
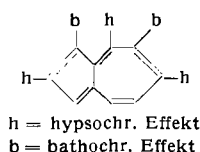


2. Aus den Anregungsenergien kann man schließen, daß nur bei den Verbindungsklassen (6) und (9) mit wachsendem n eine bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption eintritt. In den Reihen (7) und (8) verschiebt sich das Absorptions-Maximum mit wachsendem n nach kurzen Wellen. Gleiches gilt in der Reihe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



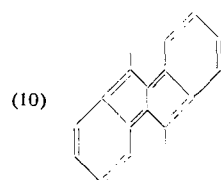
Auch die Einflüsse der Substituenten am Azulen-System auf die Lichtabsorption gehen auf elektronische — sog. natürliche — Effekte zurück, d. h. sie sind nicht sterisch bedingt.

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 Dimethyldibenzpentalen (10) zeigt tatsächlich den ungewöhnlich niedrigen Wert von + 0,9.

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 μ l 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 Rundfilterpapiertes 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 Filterpapiertes 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 entwickelt¹⁾.

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 Probetropfen 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 μ g. 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 Elektrophoretographie 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 intermediär nicht zu 4-wertigem Cr, sondern ggf. zu Chromi-Chromaten; speziell bei der Reaktion zwischen Cr^{3+} und Cr^{6+} konnten die Verbindungen $(Cr(OH)_2)(CrO_4H)$ und $(Cr(OH)_2)_2(CrO_4)$ 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_4 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 Elardsehen Reaktion, die ebenfalls in die untersuchte Gruppe fällt, konnten in der Umsetzung mit tert.-Butylehromat 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-inertem 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 nichtwäßrigem Medium zunächst zu $(CrOCl_2)_2$ 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.