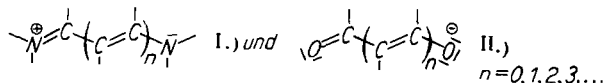


GDCh-Ortsverband Unterfranken

Würzburg, am 8. Februar 1961

G. SCHEIBE, München: Zur Konstitution von Farbstoffen und ihrer angeregten Zustände.

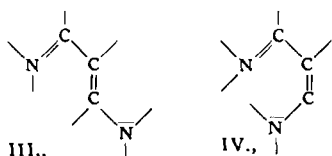
Zwischen Kation- und Anionfarbstoffen mit einem Chromophor der allgemeinen Formel



besteht in der Lichtabsorption kein prinzipieller Unterschied. Dies weist darauf hin, daß die Elektronen, die für die Lichtabsorption verantwortlich sind, nicht unter der Wirkung der Überschuß-Ladung stehen.

Der Unterschied in der Lage der Farbstoffbande bei entspr. Kation- und Anion-Farbstoffen verringert sich mit der Länge der Methin-Kette oder auch wenn die $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe Teil eines aromatischen Ringes (Pyridin, Chinolin, Pyrylium) ist, bis nahe Null.

Das Integral über die gesamte Absorptionsbande (Übergangsmoment) ist dagegen in charakteristischer Weise von der sterischen Anordnung der Kette abhängig, so daß gestreckte (I, II), halbgedrehte (III) und Ringform (IV) eindeutig zugeordnet werden können.



Wie bereits gezeigt¹⁾, kann die längstwellige Farbstoffbande als erstes Glied einer Rydberg-Serie aufgefaßt werden, auf die im Abstand von ca. 3,4 eV die Ionisierung folgt. Auf diese Weise lassen sich die Sensibilisierungs- und Desensibilisierungswirkung von bestimmten Farbstoffen auf das photographische Silberbromidkorn verstehen²⁾.

Im Rahmen einer Erweiterung des zweiten Hückelschen Näherungsverfahrens läßt sich, wie Hartmann kürzlich zeigen konnte³⁾, die Molekül-unabhängige Lage des ersten angeregten Zustandes verstehen, wenn neben dem 2p- auch 3p-Zustände der Kohlenstoffatome berücksichtigt und die Resonanzintegrale als Parameter geeignet gewählt werden. E. Ruch konnte mit einem physikalisch plausiblen Ansatz über das Ersatzpotential ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale ableiten, wodurch es möglich wird, p-Zustände bis zu beliebig großer Hauptquantenzahl zu berücksichtigen und damit neben der Lage des ersten Anregungszustandes die Energien der ganzen Rydberg-Serien ohne Parameter theoretisch abzuleiten⁴⁾. [VB 438]

Chemische Gesellschaft in Bonn

am 31. Januar 1961

E. RUCH, München: Beiträge zur Theorie des Einelektronenmodells für ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Scheibische Feststellung⁵⁾, daß die Spektren von vielen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindungen als Rydberg-Serien von großer Wasserstoff-Ähnlichkeit zu verstehen sind, wurde auf der Basis des Einelektronenmodells theoretisch untersucht. Dabei wurde von der unlängst von Hartmann⁶⁾ gegebenen Erweiterung des zweiten Hückelschen Näherungsverfahrens Gebrauch gemacht, mit der es Hartmann erstmals gelang, unter Verwendung von drei Resonanzintegralen als Parametern die Konsequenz der Wasserstoff-Ähnlichkeit bezüglich des ersten Anregungszustandes, die Tatsache nämlich, daß die Energie dieses Zustandes von der Ionisierungsgrenze einen von dem speziellen Molekül fast unabhängigen Abstand hat, theoretisch zu beschreiben.

Durch Verwendung einfacher, physikalisch zwingender Annahmen über die Natur des Abschirmfeldes im Einelektronenmodell gelingt es, ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ abzuleiten, mit dem es möglich wird, in der erweiterten Theorie p-Zustände bis zu beliebig hoher Quantenzahl mit zu berücksichtigen. Die Diskussion des entsprechenden Säkularproblems wird damit in allgemeiner Weise ohne Bezugnahme auf Parameter durchführbar

¹⁾ G. Scheibe, J. Kern u. F. Dörr, Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].

²⁾ G. Scheibe u. F. Dörr, Bayr. Akademie d. Wiss. Sitzungsber. 1959, S. 183.

³⁾ H. Hartmann, Z. Naturforsch. 15a, 993 [1960].

⁴⁾ E. Ruch, Vortrag Bonn Chem. Ges. 31. 1. 1961 siehe das folgende Referat.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].

⁶⁾ Z. Naturforsch. 15a; 993 [1960].

und ergibt ein Energiespektrum, das, entsprechend den Hückel-Zahlen des jeweiligen Moleküls, in Serien von Rydberg-artigem Charakter getrennt erscheint, einschließlich der näherungsweise Konstanz des ersten Anregungszustandes. Damit ist die Scheibische Beobachtung theoretisch geklärt. Mit Einführung eines Parameters wird die Theorie – im Gültigkeitsbereich des Einelektronenmodells – quantitativ, und es sind die Voraussetzungen für eine verfeinerte Behandlung des Spektrums durch explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung gegeben. Ebenso scheint der Einfluß von Heteroatomen quantitativ erfaßbar. [VB 439]

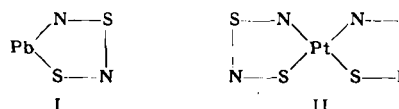
Anorganisches Kolloquium TH. Aachen

am 7. Februar 1961

JOHANNES WEISS, Heidelberg: Die Struktur der Metallthionitrosyl-Verbindungen.

Tetrachwefel-tetranitrid, S_4N_4 , bildet, wie vor allem von M. Becke-Goehring und Mitarbeitern gezeigt wurde¹⁾, mit vielen Metallderivaten „Metallthionitrosyl-Verbindungen“. Wir kennen im wesentlichen drei Typen. Die Struktur je eines typischen Vertreters jeder Klasse wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.

Typ 1) PbN_2S_2 , TiN_2S_2 , AgN_2S_2 , CuN_2S_2 . Bestimmt wurde die Struktur des Ammoniakates der Bleiverbindung: $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$. Das PbN_2S_2 -Molekül hat den ebenen Bau I.



Typ 2) $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{MoCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{S}_4\text{N}_4$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{VCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{WCl}_6 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$. Die Struktur des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ wurde bestimmt: Sb ist oktaedrisch von 5 Cl und einem N umgeben. Das N-Atom gehört einem S_4N_4 -Ring an, der aber gegenüber dem ursprünglichen Ring deformiert ist. Bei diesem Typ handelt es sich um Verbindungen der Lewis-Base S_4N_4 mit Lewis-Säuren.

Typ 3) Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2$ (Me = Ni, Co, Pd, Pt). Bestimmt wurde die Struktur der Platin-Verbindung II.

Das Molekül ist vollkommen eben. Die Wasserstoff-Atome sind natürlich bei der Strukturbestimmung nicht zu sehen. Um deren Position mit Sicherheit festzustellen, wurde versucht, im Nickel-Komplex die Wasserstoff-Atome zu ersetzen. Es konnte die Mono- und die Dimethyl-Verbindung hergestellt werden. Bei der Dimethyl-Verbindung soll durch eine Strukturbestimmung die Lage der Methyl-Gruppen und damit die ursprüngliche Position der H-Atome bestimmt werden.

In allen bekannten „Metallthionitrosyl-Verbindungen“ ist entweder der S-N-Achtring erhalten geblieben oder es sind S_2N_2 -Bruchstücke am Metall gebunden. Verbindungen, die isolierte SN-Gruppen enthalten, sind nicht bekannt. [VB 448]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 14. Februar 1961*)

K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld: Chemische Analyse mit Hochfrequenz.

Nach kurzer Erläuterung der grundsätzlichen Zusammenhänge wurde über Ergebnisse von H.-B. Rieke²⁾ zur Theorie des sog. Ausschlagverfahrens bei Verwendung kapazitiver Meßzellen berichtet, ferner über neue Anwendungen bei Titrationen von Polyelektrolyten, bei Titrationen von Alkalimethoxyden in Methylformamid und bei kolloidchemischen Problemen. Untersuchungen zur Kinetik des Bayer-Ausrührprozesses ergaben nach Messungen von K. Thies³⁾ Reaktionen zweiter Ordnung (zwischen 30 bis 70 °C in übersättigten Lösungen in 3 n Natronlauge; kaustisches Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,673$). Erste Beobachtungen über Heterogenreaktionen bei Reduktion von Metalloxyden mit Kohle oder Metallsulfiden stammen von G. Rohr⁴⁾. Gearbeitet wurde bei Temperaturen bis zu 800 °C; speziell untersucht wurden Reduktionen von Blei- und Kupferoxyd. Vortr. berichtete ferner über die praktische Ver-

¹⁾ Vgl. M. Goehring: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen. Scientia Chimica, Bd. 9, Akademie-Verlag Berlin.

²⁾ Desgleichen vorgetragen vor dem GDCh-Ortsverband Braunschweig am 31. Jan. 1961.

³⁾ H.-B. Rieke u. K. Cruse, Z. Instrumentenkunde 68, 293 [1960]; 69, 11 [1961] sowie 69, Heft 2 (im Druck).

⁴⁾ K. Thies, Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal 1961.

⁵⁾ G. Rohr, Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal 1961.

wirklich einer RC-Methode durch *R. Bertram*⁵⁾ auf Grund der früher vorgeschlagenen Methode der RC-Titration). Man arbeitet zunächst mit einem Elektrodensystem mit galvanischem Kontakt mit dem Meßgut, eine Methode, bei der Leitfähigkeitsänderungen von 10^{-11} bis $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an einer Frequenzwanderung eines Generators von 0–10 MHz direkt abgelesen werden können, wobei Leitfähigkeit und Frequenz über den gesamten Bereich einander proportional sind. Die hohe Meßempfindlichkeit dieser Methode wurde an Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril demonstriert. [VB 437]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld

am 8. Februar 1961

L. HORNER, Mainz: Präparative und analytische Bedeutung phosphor-organischer Verbindungen.

Polarität und Sauerstoffaffinität sind zwei wesentliche Schlüssel zum Verständnis des reaktiven Verhaltens des dreibindigen Phosphors. Diese Eigenschaften wurden an Beispielen belegt⁷⁾. Ausgehend von den klassischen Untersuchungen von H. *Staudinger* und Mitarbb. über Phosphinimine und Phosphinylene (1919) wurden Umfang und Grenzen der Olefinierung mit Yliden nach *Wittig* und mit metallierten Phosphinoxyden, Phosphin- und Phosphonsäureestern diskutiert. Neu ist die Autoxydation der drei zuletzt genannten Verbindungstypen, die in guter Ausbeute zu Olefinen führt. Beispiel: Metalliertes Diphenylbenzyl-phosphinoxyd liefert in 86 % Ausbeute Stilbene. Stilbene entstehen auch bei der Behandlung von Aldehyden mit Alkalisalzen der Diphenylphosphinigen Säure, welche durch Spaltung von Triphenyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid gewonnen werden können. α -Diazo-phosphinoxyde sind über die α -Amino-phosphinoxyde und anschließende Diazotierung zugänglich. Durch die Darstellung optisch aktiver tert. Phosphine (Methyl-*n*-propyl-phenylphosphin I [$[\alpha]_D = +14,9^\circ$, Methyl-allyl-phenylphosphin II [$[\alpha]_D = -10^\circ$]) eröffnet sich ein wertvoller Einblick in die räumliche Struktur der tert. Phosphine: das Phosphoratom steht an der Spitze einer schlanken, starren Pyramide. I behält in siedendem Toluol über 3 h seine Drehung fast unverändert bei, racemisiert aber bei der Destillation unter Normaldruck (ca. 230 °C).

Durch Alkylierung erhält man aus I bzw. II andere optisch aktive Phosphoniumsalze; durch Alkalibehandlung der optisch aktiven Phosphoniumsalze bzw. durch direkte Oxydation von I können die enantiomorphen Formen des Phosphinoxyds von I dargestellt werden. An diesen Arbeiten waren beteiligt die Herren *H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck.*

[VB 435]

⁵⁾ R. Bertram, unveröffentl. Versuche.

⁶) R. Huber u. K. Cruse, Angew. Chem. 68, 178 [1956].

⁷⁾ Vgl. Angew. Chem. 68, 473 [1956].

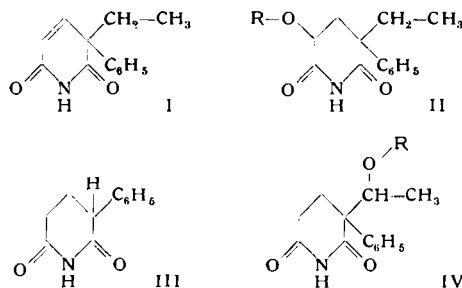
Gemeinsame Tagung der deutschen, französischen und schweizerischen Biochemiker

Zürich, 10. bis 12. Oktober 1960

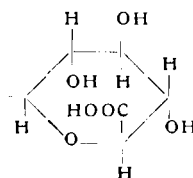
J. KEBRLE, W. RIESS, KARL HOFFMANN, J. P. VUILLEUMIER und K. BERNHARD, Basel: Über den Metabolismus von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid.

Dieser Vortrag ist, *Angew. Chem.* 73, 43 [1961], unkorrekt referiert worden, weshalb der Inhalt nochmals wie folgt wiedergegeben sei:

Nach der Verfütterung von racemischem α -Phenyl- α -äthylglutarimid an Hunde lassen sich aus dem Urin vier Metaboliten isolieren, denen die Formeln I–IV zukommen:



II und IV sind Glucuronide, d. h. R bedeutet:



Die Vermutung, daß die Abbauprodukte paarweise zusammengehören und spezifisch aus den beiden optischen Antipoden des Phenyl-äthyl-glutarimids entstanden sein könnten, wurde nach Verflüchtigung der reinen optischen Antipoden bestätigt. Die (+)-Verbindung wird im Glutarimid-Ring, die (–)-Verbindung in der Äthyl-Seitenkette hydroxyliert und in Form der Glucuronide ausgeschieden. Der pharmakologisch interessante Befund, daß rechtsdrehendes α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid im Test ca. dreimal so wirksam ist wie linksdrehendes, dürfte hinsichtlich des Zusammenhangs von chemischem Aufbau und pharmakologischer Wirkung der Substanz interessante theoretische Probleme aufwerfen.

[VB 444]

Rundschau

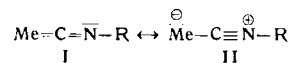
Mikro-Analysatoren mit Elektronen-Sonde beschreibt *H. Birks*. In der von *R. Castaing* mitgeteilten Anordnung wird ein Elektronenstrahl von 10–50 kV bis auf 1 μ Durchmesser gebündelt und trifft auf das Untersuchungsobjekt (Metalloberflächen, Gefügeb Bestandteile), wo er je nach Unterlage eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt, die zur quantitativen Bestimmung des Objektes benutzt wird. Da die Röntgenstrahlung nur von einer 1 μ dicken Schicht ausgeht, lassen sich Materialmengen bis zu 1 μ μ g untersuchen. Die Methode kann für alle festen und leitenden oder leitend gemachten Materialien herangezogen werden. Die untersuchte Fläche läßt sich gleichzeitig visuell mit einem Mikroskop beobachten. Die Empfindlichkeit kommerzieller Geräte liegt für Elemente der Ordnungszahlen 20 bis 92 bei 0,01–0,1 %, für 12 bis 20 bis zu 0,1 %. Für Elemente der Ordnungszahlen unter 12 treten die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei der Fluoreszenz-Röntgenspektroskopie. Der Hauptanwendungsbereich der Methode dürfte in der Metallkunde liegen. In den USA, England, Japan und Frankreich kommerziell erhältliche Geräte kosten von 60000 bis 100000 \$. (*Analytic. Chem.* 32, No. 9, 19A [1960]).

—Se. (Rd 560)

(Rd 560)

Die Donator-Acceptor-Eigenschaften von Isonitrilen in Metallkomplexen untersuchten *P. A. Cotton* und *F. Zingales* an Hand der Frequenzänderungen der C–N-Valenzschwingung bei Änderung des Bindungspartners. Bei reinen Isonitril-Komplexen nullwertiger Metalle (z. B. $(C_6H_5-N=C)_6Cr$) ist die C–N-Valenzschwingungsfrequenz gegenüber dem freien Isonitril um 60 bis 200 cm^{-1} erniedrigt. Dies spricht für eine relativ starke Donatorwirkung des Metalls, d. h. für eine Bevorzugung der Resonanzformel 1 gegenüber

II. Bei reinen Isonitril-Komplexen ein- und zweiwertiger Metalle (z. B. $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}\equiv\text{C})_2\text{AgClO}_4$) liegen die Frequenzen höher, häufig sogar höher als beim freien Isonitril. Die Donatorwirkung des positiven (elektrophilen) Metalls ist kleiner. Resonanzformel II



stärker bevorzugt. In gemischten Isonitril-carbonylen nullwertiger Metalle liegt die C-N-Valenzschwingung in der Nähe des Wertes für das freie Isonitril; die Acceptorwirkung des Isonitrils ist kleiner als die von CO, die Resonanzformel II daher im Verhältnis zu reinen Isonitril-Me(O)-Komplexen stärker begünstigt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 351 [1961]). — Ko. (Rd 620)

(Rd 620)

Komplexe Cuprate(III) stellte *L. Jenšovský* durch anodische Oxydation einer Kupferanode in alkalischer, periodat- oder tellurat-haltiger Lösung dar. Die Stromausbeute in Periodat-Lösungen ist bei $pH = 10,2$ maximal; sie erhöht sich mit steigender Temperatur. Bei Tellurat-Lösungen ist die Stromausbeute von der Temperatur praktisch unabhängig. Aus konzentriert alkalischen Lösungen (6 m KOH) scheidet sich nach einiger Zeit festes $K_2[Cu(JO_6)_2] \cdot 120 H_2O$ aus. [Z. anorg. allg. Chem. 307, 219 (1961); vgl. auch 397, 209 (1961)]. – Ko. (Rd 617)

(Rd 617)

Über die kristallographische Untersuchung von Aluminiumthiophosphat berichten A. Weiss und H. Schäfer. AlPS_4 , erhalten durch Erhitzen von AlP auf 650°C in Schwefel-Atmosphäre, ist isoster mit SiS_3 , sehr hygroskopisch und zersetzt sich