

Wir danken den Herren Prof. Dr. A. DREIDING, Dr. S. JULIA, Dr. R. PETTIT und Dr. M. STILES für ihre freundliche Hilfe.

HANSRUEDI STRAUSS dankt der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

Schliesslich möchten wir Herrn Prof. Dr. A. ESCHENMOSER für zahlreiche Hinweise und Diskussionen unseren herzlichsten Dank aussprechen³²⁾.

SUMMARY

The series of benzologous tropylium cations up to C₁₅ has been completed by the preparation of 1,2; 3,4-dibenzo-tropylium cation (III), of (1',2'-naphtho)-tropylium cation (V) and of (2',3'-naphtho)-tropylium cation (IV). The absorption spectra and the relative acidities of these compounds are described.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

³²⁾ R. A. RAPHAEL, Proc. chem. Soc. 1959, 383.

157. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe XIII¹⁾: HÜCKEL-MO's benzologer Tropylium-Kationen

von G. Naville, Hansruedi Strauss und E. Heilbronner

(29. IV. 60)

Sowohl als Grundlage zu einer objektiven Systematisierung und Deutung der chemischen und physikalischen Eigenschaften benzologer Tropylium-Kationen als auch als Ausgangspunkt für die Berechnung verfeinerter Modelle ihrer π -Elektronen-Systeme sind die in der HÜCKEL'schen Näherung²⁾ zu erhaltenden LCAO-MO's von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit werden für die Kationen I bis VII¹⁾ die folgenden Grössen angegeben:

a) Die Koeffizienten c_{jr} der Linearkombinationen

$$\Phi_j = \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr} \chi_r; \quad \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr}^2 = 1$$

sowie die zu Φ_j gehörigen Eigenwerte E_j bzw. E'_j

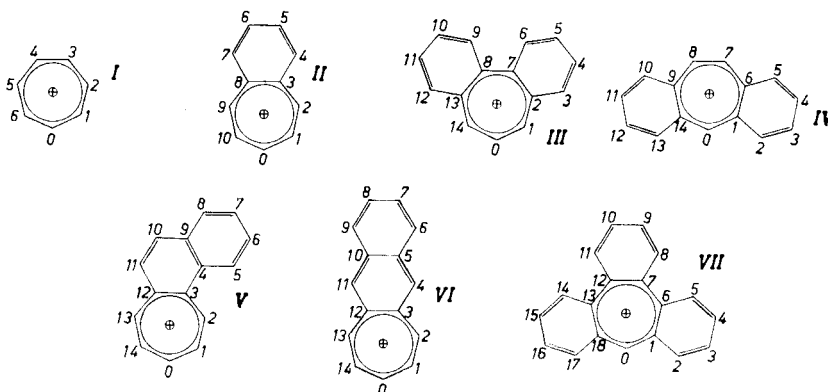
$$E_j = \alpha - w_j \beta; \quad E'_j = \alpha - w'_j \gamma = \alpha - \left(\frac{w_j}{1 - S w_j} \right) \gamma.$$

Es bedeuten: n die Zahl der an den betreffenden MO Φ_j beteiligten AO's χ_r , α und β bzw. γ die üblichen Energieparameter der HÜCKEL'schen MO-Näherung. S , das Overlap zwischen gebundenen 2 p_z -AO's, wurde für die Berechnung von w'_j zu $S = 0,25$ angenommen. Die in den Tab. 1 bis 7 eingefügten Symbole A und B bezeichnen die symmetrischen (A) und antisymmetrischen (B) MO's in denjenigen Fällen, in denen das System eine auf der Molekelebene senkrecht stehende Symmetrie-Ebene

¹⁾ Teil XII: G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. 43, 1221 (1960).

²⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie aromatischer und ungesättigter Verbindungen, Berlin 1938.

besitzt. Die Koeffizienten c_{jr} wurden für alle bindenden ($w_j < 0$) und die drei tiefstliegenden, antibindenden ($w_j > 0$) Eigenwerte tabelliert. Die Numerierung der AO's χ_r ist aus den Formeln I bis VII ersichtlich.

Tabelle 1. *Tropylium-Kation (I)*

j		0	1	2	3	4	5	6
w_j		-2,00000	-1,24698	-1,24698	+0,44504	+0,44504	+1,80194	+1,80194
w'_j		-1,33333	-0,95062	-0,95062	+0,50075	+0,50075	+3,27912	+3,27912
c_{jr}	$r = 0$	+0,3780	+0,5345	0	+0,5345	0	+0,5345	0
	1	+0,3780	+0,3333	-0,4179	-0,1189	-0,5211	-0,4816	-0,2319
	2	+0,3780	-0,1189	-0,5211	-0,4816	+0,2319	+0,3333	+0,4179
	3	+0,3780	-0,4816	-0,2319	+0,3333	+0,4179	-0,1189	-0,5211
	4	+0,3780	-0,4816	+0,2319	+0,3333	-0,4179	-0,1189	+0,5211
	5	+0,3780	-0,1189	+0,5211	-0,4816	-0,2319	+0,3333	-0,4179
	6	+0,3780	+0,3333	+0,4179	-0,1189	+0,5211	-0,4816	+0,2319
		A	A	B	A	B	A	B

Tabelle 2. *Benzotropylium-Kation (II)*

j		0	1	2	3	4	5	6	7
w_j		-2,29060	-1,68962	-1,41421	-1,15565	-0,80194	+0,22613	+0,55496	+1,08181
w'_j		-1,45652	-1,18787	-1,04482	-0,89661	-0,66801	+0,23968	+0,64436	+1,48284
c_{jr}	$r = 0$	+0,1786	+0,4741	0	+0,3906	0	+0,4873	0	+0,3078
	1	+0,2045	+0,4005	+0,3109	+0,2257	+0,3333	-0,0551	+0,4816	-0,1665
	2	+0,2899	+0,2026	+0,4397	-0,1298	+0,2673	-0,4748	-0,2673	-0,1277
	3	+0,4595	-0,0581	+0,3109	-0,3756	-0,1189	+0,1624	-0,3333	+0,3047
	4	+0,3032	-0,2427	+0,3109	+0,0713	-0,4816	+0,2756	+0,1189	-0,5065
	5	+0,2349	-0,3520	+0,1288	+0,4580	-0,2673	-0,2248	+0,2673	+0,2433
	6	+0,2349	-0,3520	-0,1288	+0,4580	+0,2673	-0,2248	-0,2673	+0,2433
	7	+0,3032	-0,2427	-0,3109	+0,0713	+0,4816	+0,2756	-0,1189	-0,5065
	8	+0,4595	-0,0581	-0,3109	-0,3756	+0,1189	+0,1624	+0,3333	+0,3047
	9	+0,2899	+0,2026	-0,4397	-0,1298	-0,2673	-0,4748	+0,2673	-0,1277
	10	+0,2045	+0,4005	-0,3109	+0,2257	-0,3333	-0,0551	-0,4816	-0,1665
		A	A	B	A	B	A	B	A

Tabelle 3. 1, 2; 3, 4-Dibenzotropylium-Kation (III)

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
w_j	-2,41588	-1,98883	-1,61803	-1,31121	-1,25276	-0,85033	-0,79616	+0,13233	+0,61803	+0,89319	
w_j^i	-1,50619	-1,32836	-1,15202	-0,98751	-0,95398	-0,70126	-0,66400	+0,13686	+0,73097	+1,08452	
c_{jr}	$r = 0$	0	+0,5075	+0,0806	0	+0,4265	0	0	+0,4043	+0,2858	
	1	+0,2177	+0,1742	+0,4106	+0,0528	+0,2905	+0,1813	+0,1322	+0,5185	-0,1249	-0,1276
	2	+0,3457	+0,3465	+0,1568	-0,0113	+0,3639	-0,2723	+0,1053	-0,0686	-0,3271	-0,1718
	3	+0,2060	+0,3223	0	+0,3144	+0,1260	-0,3314	-0,3257	-0,2708	0	+0,3974
	4	+0,1519	+0,2945	-0,1568	+0,4236	-0,2060	-0,0095	-0,3646	+0,1045	+0,3271	-0,1832
	5	+0,1609	+0,2633	-0,2538	+0,2410	-0,3841	+0,3233	+0,0354	+0,2570	-0,2021	-0,2338
	6	+0,2369	+0,2293	-0,2538	-0,1076	-0,2752	+0,2845	+0,3928	-0,1385	-0,2021	+0,3920
	7	+0,4115	+0,1926	-0,1568	-0,3820	+0,0394	-0,0814	+0,2773	-0,2387	+0,3271	-0,1163
	8	+0,4115	-0,1926	-0,1568	-0,3820	-0,0394	-0,0814	-0,2773	+0,2387	+0,3271	-0,1163
	9	+0,2369	-0,2293	-0,2538	-0,1076	+0,2752	+0,2845	-0,3928	+0,1385	-0,2021	+0,3920
	10	+0,1609	-0,2633	-0,2538	+0,2410	+0,3841	+0,3233	-0,0354	-0,2570	-0,2021	-0,2338
	11	+0,1519	-0,2945	-0,1568	+0,4236	+0,2060	-0,0095	+0,3646	-0,1045	+0,3271	-0,1832
	12	+0,2060	-0,3223	0	+0,3144	-0,1260	-0,3314	+0,3257	+0,2708	0	+0,3974
	13	+0,3457	-0,3465	+0,1568	-0,0113	-0,3639	-0,2723	-0,1053	+0,0686	-0,3271	-0,1718
14	+0,2177	-0,1742	+0,4106	+0,0528	-0,2905	+0,1813	-0,1322	-0,5185	-0,1249	-0,1276	
	A	B	A	A	B	A	B	B	A	A	

Tabelle 4. 1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation (IV)

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
w_j	-2,38411	-2,06408	-1,52914	-1,41421	-1,15538	-1,00000	-0,66392	+0,15981	+0,50428	+1,00000	
w_j'	-1,51755	-1,36151	-1,10624	-1,04482	-0,89645	-0,80000	-0,56941	+0,16646	+0,57703	+1,33333	
c_{jr}	$r = 0$	+0,3059	0	+0,2278	+0,4082	0	+0,2386	+0,5792	0	0	
	1	+0,3646	+0,2907	+0,1742	+0,2887	+0,1355	+0,3536	+0,0792	-0,0463	+0,2738	+0,3536
	2	+0,2182	+0,2655	+0,2840	0	-0,2353	+0,3536	-0,3073	-0,3048	+0,0791	-0,3536
	3	+0,1557	+0,2572	+0,2601	-0,2887	-0,4074	0	-0,2832	+0,0950	-0,3137	0
	4	+0,1529	+0,2655	+0,1139	-0,4082	-0,2353	-0,3536	+0,1193	+0,2896	+0,0791	+0,3536
	5	+0,2089	+0,2907	-0,0860	-0,2887	+0,1355	-0,3536	+0,3624	-0,1413	+0,2738	-0,3536
	6	+0,3452	+0,3346	-0,2454	0	+0,3919	0	+0,1213	-0,2670	-0,2172	0
	7	+0,2494	+0,1092	-0,4635	0	+0,1817	0	-0,3610	+0,2302	-0,4381	0
	8	+0,2494	-0,1092	-0,4635	0	-0,1817	0	-0,3610	+0,2302	+0,4381	0
	9	+0,3452	-0,3346	-0,2454	0	-0,3919	0	+0,1213	-0,2670	+0,2172	0
	10	+0,2089	-0,2907	-0,0860	-0,2887	-0,1355	+0,3536	+0,3624	-0,1413	-0,2738	+0,3536
	11	+0,1529	-0,2655	+0,1139	-0,4082	+0,2353	+0,3536	+0,1193	+0,2896	-0,0791	-0,3536
	12	+0,1557	-0,2572	+0,2601	-0,2887	+0,4074	0	-0,2832	+0,0950	+0,3137	0
	13	+0,2182	-0,2655	+0,2840	0	+0,2353	-0,3536	-0,3073	-0,3048	-0,0791	+0,3536
14	+0,3646	-0,2907	+0,1742	+0,2887	-0,1355	-0,3536	+0,0792	-0,0463	-0,2738	-0,3536	
	A	B	A	A	B	B	A	A	B	B	

Tabelle 6 (2,3-Naphtho)-tropylium-Kation (VI)

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
w_j	-2,40751	-2,00000	-1,52327	-1,47335	-1,12899	-1,10401	-0,33566	+0,13616	+0,59379	+0,75433
w_j	-1,50293	-1,33333	-1,10316	-1,07674	-0,88048	-0,86521	-0,47232	+0,14096	+0,69730	+0,92964
$r = 0$	+0,1075	+0,2774	+0,4793	0	0	+0,2914	0	+0,4472	0	+0,3113
1	+0,1294	+0,2774	+0,3651	+0,2456	+0,2793	+0,1609	+0,2633	-0,0304	+0,4726	-0,1174
2	+0,2040	+0,2774	+0,0768	+0,3618	+0,3356	-0,1138	+0,1410	-0,4431	-0,2806	-0,2227
3	+0,3618	+0,2774	-0,2481	+0,2875	+0,0816	-0,2865	-0,1878	+0,0908	-0,3060	+0,2854
4	+0,3052	0	-0,2066	+0,3493	-0,1618	+0,0840	-0,4294	+0,3399	+0,1563	-0,2780
5	+0,3730	-0,2774	-0,0666	+0,2271	-0,2643	+0,3793	-0,0422	-0,1370	+0,2132	-0,0757
6	+0,2198	-0,2774	+0,1718	+0,2125	-0,4009	-0,0446	+0,3646	-0,1842	-0,0698	+0,4108
7	+0,1561	-0,2774	+0,3282	+0,0859	-0,1883	-0,4285	+0,2375	+0,1621	-0,1717	-0,2342
8	+0,1561	-0,2774	+0,3282	-0,0859	+0,1883	-0,4285	-0,2375	+0,1621	+0,1717	-0,2342
9	+0,2198	-0,2774	+0,1718	-0,2125	+0,4009	-0,0446	-0,3646	-0,1842	+0,0698	+0,4108
10	+0,3730	-0,2774	-0,0666	-0,2271	+0,2643	+0,3793	+0,0422	-0,1370	-0,2132	-0,0757
11	+0,3052	0	-0,2066	-0,3493	+0,1618	+0,0840	+0,4294	+0,3399	-0,1563	-0,2780
12	+0,3618	+0,2774	-0,2481	-0,2875	-0,0816	-0,2865	+0,1878	+0,0908	+0,3060	+0,2854
13	+0,2040	+0,2774	+0,0768	-0,3618	-0,3356	-0,1138	-0,1410	-0,4431	+0,2806	-0,2227
14	+0,1294	+0,2774	+0,3651	-0,2456	-0,2973	+0,1609	-0,2633	-0,0304	-0,4726	-0,1174
ϵ_{jr}	A	A	A	B	B	A	B	A	B	A

Tabelle 7. *Tribenzotropylium-Kation (VII)*

j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
w_j	-2,49050	-2,08112	-1,97175	-1,41421	-1,32632	-1,28897	-1,00000	-0,82429	-0,71910	+0,08578	+0,61032	+0,85098
w_j^i	-1,53486	-1,36891	-1,32072	-1,04482	-0,99605	-0,97484	-0,80000	-0,68345	-0,60952	+0,08766	+0,72021	+1,08094
r	0	0	+0,2674	+0,4082	+0,1231	0	0	0	+0,1876	+0,5893	0	+0,0761
1	+0,2967	+0,2876	+0,2636	+0,2887	+0,0816	+0,0583	+0,3536	+0,1626	+0,0674	-0,0253	+0,2471	-0,0324
2	+0,1649	+0,2567	+0,2263	0	+0,2238	-0,2221	+0,3536	-0,1015	-0,2947	-0,2990	+0,0927	-0,2379
3	+0,1141	+0,2467	+0,1826	-0,2887	+0,2151	-0,3446	0	-0,2463	-0,2793	+0,0509	-0,3037	+0,2348
4	+0,1191	+0,2567	+0,1337	-0,4082	+0,0616	-0,2221	-0,3536	-0,1015	+0,0938	+0,2946	+0,0927	+0,0381
5	+0,1826	+0,2876	+0,0810	-0,2887	-0,1335	+0,0583	-0,3536	+0,1626	+0,3468	-0,0762	+0,2471	-0,2672
6	+0,3357	+0,3417	+0,0261	0	-0,2386	+0,2973	0	+0,2356	+0,1556	-0,2881	-0,2435	+0,1893
7	+0,3568	+0,1360	-0,2932	0	-0,2646	+0,2665	0	-0,1311	-0,3024	+0,1262	-0,3456	+0,1385
8	+0,1961	+0,0774	-0,3110	0	+0,1522	+0,3127	0	-0,4748	-0,0707	+0,1511	+0,1088	-0,4456
9	+0,1316	+0,0251	-0,3200	0	+0,4665	+0,1366	0	-0,2602	+0,2516	-0,1392	+0,2792	+0,2407
10	+0,1316	-0,0251	-0,3200	0	+0,4665	-0,1366	0	+0,2602	+0,2516	-0,1392	-0,2792	+0,2407
11	+0,1961	-0,0774	-0,3110	0	+0,1522	-0,3127	0	+0,4748	-0,0707	+0,1511	-0,1088	-0,4456
12	+0,3568	-0,1360	-0,2932	0	-0,2646	-0,2665	0	+0,1311	-0,3024	+0,1262	+0,3456	+0,1385
13	+0,3357	-0,3417	+0,0261	0	-0,2386	-0,2973	0	-0,2356	+0,1556	-0,2881	+0,2435	+0,1893
14	+0,1826	-0,2876	+0,0810	-0,2887	-0,1335	-0,0583	+0,3536	-0,1626	+0,3468	-0,0762	-0,2471	-0,2672
15	+0,1191	-0,2567	+0,1337	-0,4082	+0,0616	+0,2221	+0,3536	+0,1015	+0,0938	+0,2946	-0,0927	+0,0381
16	+0,1141	-0,2467	+0,1826	-0,2887	+0,2151	+0,3446	0	+0,2463	-0,2793	+0,0509	+0,3037	+0,2348
17	+0,1649	-0,2567	+0,2263	0	+0,2238	+0,2221	-0,3536	+0,1015	-0,2947	-0,2990	-0,0927	-0,2379
18	+0,2967	-0,2876	+0,2636	+0,2887	+0,0816	-0,0583	-0,3536	-0,1626	+0,0674	-0,0253	-0,2471	-0,0324
c_{jr}	A	B	A	A	A	B	B	B	A	A	B	A

b) Aus den Koeffizienten c_{jr} wurden die π -Elektronendichten q_r , die Bindungsordnungen p_{rs} und die freien Valenzen F_r der Kationen I bis VII entsprechend den nachstehenden Formeln berechnet.

$$q_r = \sum_{j=0}^{n-1} b_j c_{jr}^2; \quad p_{rs} = \sum_{j=0}^{n-1} b_j c_{jr} c_{js};$$

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_{s'} p_{rs'}.$$

In ihnen bedeutet b_j die Zahl von Elektronen im MO Φ_j . Für die Kationen I bis VII ist $b_j = 2$ für alle bindenden, $b_j = 0$ für die antibindenden MO's. Die Summation über s' der Definitionsgleichung der freien Valenz F_r ist über alle AO's $\chi_{s'}$ zu führen, die mit dem AO χ_r direkt verbunden sind. Die Grössen q_r , p_{rs} und F_r sind in den Diagrammen der Fig. 1-7 zusammengefasst.

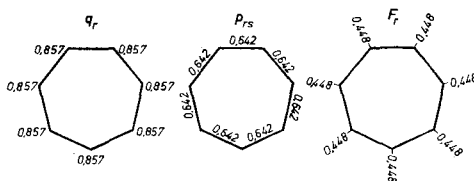


Fig. 1. Tropylium-Kation (I)

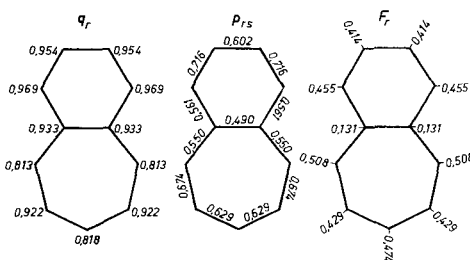


Fig. 2. Benzotropylium-Kation (II)

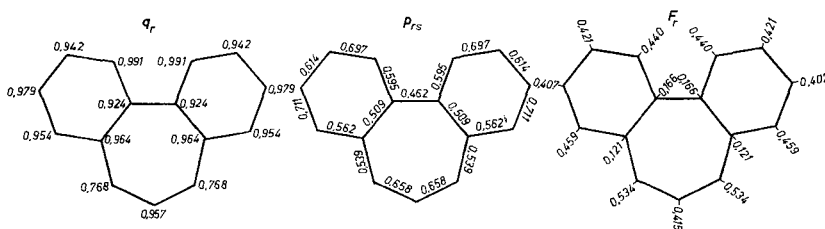


Fig. 3. 2,7;8,13-Dibenzotropylium-Kation (III)
(1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation)

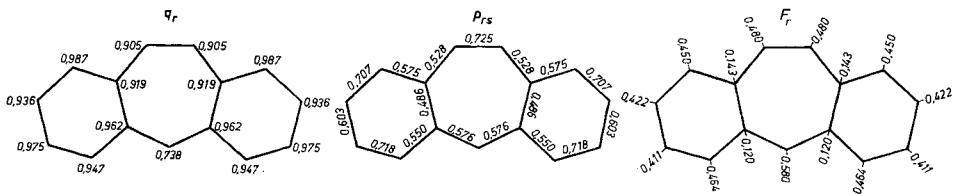


Fig. 4. 1,6;9,14-Dibenzotropylium-Kation (IV)
(1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation)

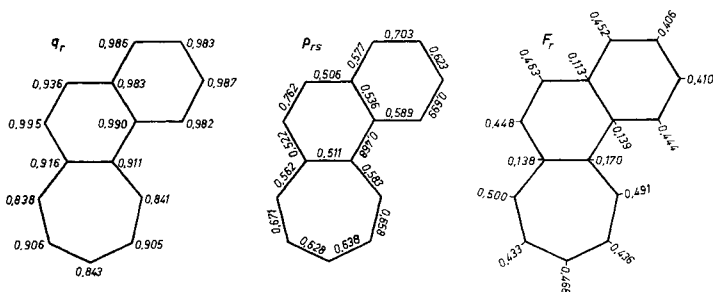


Fig. 5. Naphtotropylium-Kation V

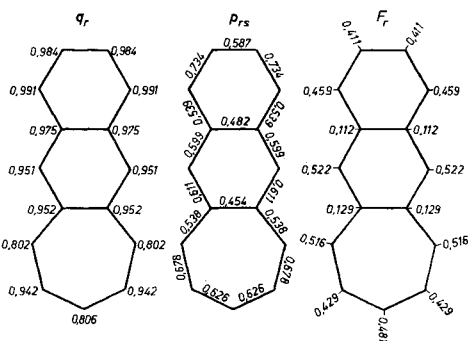


Fig. 6. Naphtotropylium-Kation VI

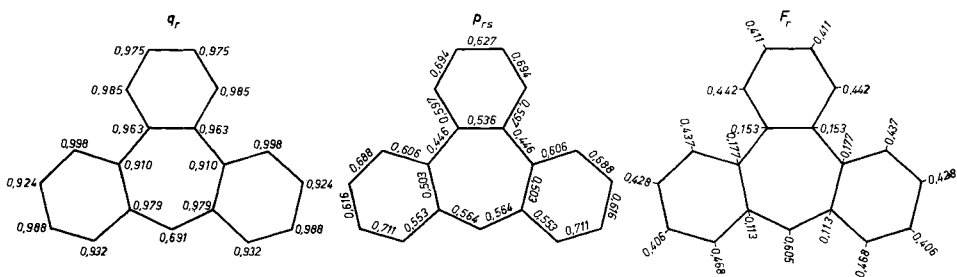


Fig. 7. Tribenzotropylium-Kation (VII)

c) In der Tab. 8 sind die π -Elektronen-Energien E_π (bzw. E'_π) und die Delokalisierungs-Energien DE (bzw. DE') angegeben, die sich für die Kationen I bis VII aus den Eigenwerten E_j (bzw. E'_j) berechnen lassen:

$$E_\pi = \sum_{j=0}^{n-1} b_j E_j = (n-1) \alpha - \beta \cdot \sum_{j=0}^{n-1} b_j w_j,$$

$$E'_\pi = \sum_{j=0}^{n-1} b_j E'_j = (n-1) \alpha - \gamma \cdot \sum_{j=0}^{n-1} b_j w'_j,$$

$$DE = E_\pi - (n-1) (\alpha + \beta),$$

$$DE' = E'_\pi - (n-1) (\alpha + 0,8 \gamma).$$

Tab. 8. π -Elektronen-Energien und Delokalisierungs-Energien der Kationen I bis VII

Kation	$-\sum_{j=1}^{n-1} b_j w_j$	DE in β -Einheiten	$-\sum_{j=1}^{n-1} b_j w'_j$	DE' in γ -Einheiten
I	8,9879	2,9879	6,4691	1,6691
II	14,7040	4,7040	10,5077	2,5077
III	20,4664	6,4664	14,5865	3,3865
IV	20,4217	6,4217	14,5920	3,3920
V	20,4740	6,4740	14,5840	3,3840
VI	20,3456	6,3456	14,4683	3,2683
VII	26,2325	8,2325	18,6663	4,2663

Tabelle 9. Minimale Atomlokalisierungs-Energien der Kationen I bis VII. A_r^\oplus in β -Einheiten

Kation	r	A_r^\oplus	q_r (Kation)
I	0	2,000	0,857
	2	1,772	0,813
II	0	1,839	0,818
	2	1,646	0,768
III	0	1,544	0,738
IV	2	1,853	0,841
	0	1,898	0,843
	13	1,830	0,838
V	2	1,724	0,802
	0	1,794	0,806
VI	0	1,455	0,691

d) Schliesslich wurden der Vollständigkeit halber in der Tab. 9 die Atomlokalisierungsenergien A_r^\oplus für die Stellen r kleinster Lokalisierungs-Energie der sieben zur Diskussion stehenden Kationen nochmals³⁾ wiedergegeben.

$$A_r^\oplus = E_\pi - E_\pi^{(r)}.$$

³⁾ DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 57, 414 (1958).

$E_{\pi}^{(r)}$ bedeutet die π -Elektronen-Energie jenes von $n-1$ Elektronen besetzten Restsystems, das man durch Entfernung des AO's χ_r aus dem Verband derjenigen n AO's erhält, die das π -Elektronen-System des betreffenden Kations bilden.

Tab. 10. Atomlokalisierungs-Energien A_r^{\oplus} , A_r^{\ominus} und A_r^{\ominus} des Benzotropylium-Kations II, sowie des Radikals VIII und des Anions IX. Alle Werte in γ -Einheiten



Numerierung der AO's wie für das Kation II angegeben

	II	VIII	IX
A_0^{\oplus}	1,140	1,545	1,949
A_0^{\ominus}	1,627	0,900	1,305
A_0^{\ominus}	2,115	1,388	0,661
A_1^{\oplus}	1,465	1,471	1,476
A_1^{\ominus}	1,684	1,226	1,231
A_1^{\ominus}	1,902	1,444	0,986
A_2^{\oplus}	1,092	1,389	1,687
A_2^{\ominus}	1,515	0,852	1,149
A_2^{\ominus}	1,939	1,276	0,613
A_4^{\oplus}	1,458	1,719	1,980
A_4^{\ominus}	1,599	1,219	1,480
A_4^{\ominus}	1,739	1,359	0,979
A_5^{\oplus}	1,531	1,670	1,810
A_5^{\ominus}	1,717	1,291	1,431
A_5^{\ominus}	1,903	1,477	1,052

Anhang: Berichtigung. Wie uns Prof. Dr. J. KOUTECKÝ freundlicherweise mitgeteilt hat, enthalten die seinerzeit für das Benzotropylium-Kation II abgeleiteten Lokalisierungs-Energien (in γ -Einheiten, d. h. auf E_j' basierend⁴⁾) einen systematischen Fehler, der zwar nicht die Schlussfolgerungen, wohl aber den absoluten Wert der berechneten Grössen beeinträchtigt. Da in der vorliegenden Reihe von Arbeiten stets die unkorrigierten, korrekten Werte (in β -Einheiten) Verwendung fanden, blieb der genannte Fehler ohne Einfluss. Die Tab. 10 enthält nun die richtigen Lokalisierungsenergien in γ -Einheiten, durch welche die in der erwähnten Arbeit⁴⁾) tabellierten Grössen zu ersetzen sind. Alle übrigen Angaben werden durch diese Korrektur nicht berührt. Herrn Prof. Dr. J. KOUTECKÝ (Physikalisch-chemisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag) danken wir bestens für die Mitteilung seiner Resultate.

⁴⁾ E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, Helv. 36, 1101 (1953).

Die vorliegenden Berechnungen wurden zum Teil auf der automatischen Rechenanlage ERMETH des Instituts für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL) durchgeführt. Herrn A. REBER, Leiter der Lochkarten-Sektion der Eidg. Post-, Telephon- und Telegraphenverwaltung danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der IBM-650-Anlage und Herrn W. DÜRIG für seine Hilfe bei der Ausführung der Rechnungen. Schliesslich dankt E. HEILBRONNER dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. HANSRUEDI STRAUSS dankt der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

SUMMARY

The HÜCKEL-type LCAO-MO's Φ_j and their corresponding eigenvalues E_j have been tabulated for the seven lowest members of the benzologous tropylium cations, together with their charge densities, bond orders and free valencies.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

158. Macro- et microdosage de traces de cobalt

VII¹⁾ Microdosage polarographique, spectrophotométrique et par activation aux neutrons, du cobalt dans une fonte. Etude comparative

par J. Vogel, D. Monnier et W. Haerdi

(18 V 60)

Parmi les impuretés des alliages utilisés dans la fabrication des réacteurs atomiques, l'une des plus gênantes est le cobalt qui, lors de l'irradiation, donne du ^{60}Co , radio-isotope de longue période, émetteur de rayons gamma pénétrants. Aussi cherche-t-on à obtenir des aciers et des fontes de très faible teneur en cobalt.

Pour le contrôle de ces matériaux et en particulier le microdosage du Co^{2+} , nous avons étudié et mis au point différentes méthodes physico-chimiques et plus spécialement des procédés polarographiques, spectrophotométriques et par activation aux neutrons thermiques.

Ces méthodes, basées sur des principes totalement différents, présentent chacune des caractéristiques propres en ce qui concerne la sensibilité, la précision, la sûreté, la simplicité et la rapidité. Selon l'équipement de laboratoire dont on dispose, selon la nature du produit à analyser et selon le but du dosage, l'un ou l'autre des procédés peut être préféré, et nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire une étude comparative en les appliquant au microdosage du cobalt dans une fonte.

Le principe de ces méthodes et les modes opératoires ayant déjà été publiés par nous¹⁾, nous n'en donnerons ici qu'un bref résumé. Par contre, nous nous arrêterons plus longuement sur les opérations de contrôle qui permettent d'obtenir de chaque type d'analyse le maximum de sûreté et de précision.

Le produit étudié est une fonte qui nous a été envoyée par RÉACTEUR SA. à Würenlingen en vue de la détermination de sa teneur en cobalt, mais les méthodes

¹⁾ I à VI: Helv. 42, 1672, 1846, 2334 (1959); 43, 217, 675, 869 (1960).