

Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen

Von Prof. Dr. G. KORTÜM
und Dipl.-Phys. G. SCHREYER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Das auf einen nicht absorbierenden „Weißstandard“ wie MgO oder BaSO₄ bezogene spektrale Reflexionsvermögen pulverförmiger Stoffe setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der reguläre Anteil (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) ist durch die Fresnel'schen Gleichungen gegeben, er nimmt für stark absorbierende Stoffe (z. B. Metalle) Werte in der Nähe von 1 an; der diffuse Anteil kommt dadurch zustande, daß die Strahlung in die Schicht eindringt, dabei zum Teil absorbiert wird und nach mehrfacher Streuung an den Partikeln des Pulvers an die Oberfläche und auf den Empfänger zurück gelangt. Der relative Betrag dieser Anteile hängt außer vom Absorptionskoeffizienten noch von der Korngröße des untersuchten Pulvers ab, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben¹⁾. Das wahre Absorptionsspektrum von Pulvern läßt sich nur dann ermitteln, wenn man den regulären Anteil der Reflexion so weit unterdrückt, daß er gegenüber dem diffusen Anteil vernachlässigt werden kann.

Bei schwach absorbierenden Stoffen gelingt dies bereits durch sehr feines Pulverisieren, wobei Korngrößen von etwa 0,1 µ notwendig sind. Bei stark absorbierenden Stoffen läßt sich jedoch der reguläre Anteil der Reflexion auch bei Verwendung dieser geringen Korngrößen nicht genügend unterdrücken, was zur Folge hat, daß das Reflexionsspektrum gegenüber dem wahren Absorptionsspektrum stark verzerrt erscheint. Man kann jedoch auch das wahre Absorptionsspektrum erhalten, wenn man den zu untersuchenden Stoff mit dem Weißstandard mechanisch verreibt und damit so weit verdünnt, daß der reguläre Anteil der Reflexion aus statistischen Gründen wieder praktisch vernachlässigbar wird. Eingehende Untersuchungen an verschiedenen Modellsubstanzen haben gezeigt, daß bei diesem Verreiben ein „Lösungsmittel-effekt“ eintritt in dem Sinne, daß der absorbierende Stoff vollständig an dem überschüssigen MgO bzw. BaSO₄ adsorbiert wird, wie der Vergleich mit den Spektren zeigt, die man erhält, wenn man den betreffenden Stoff aus wässriger Lösung adsorbieren läßt. Für diese „Lösungen“ gilt die Schuster-Kubelka-Munk'sche Beziehung

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \text{prop. } \epsilon$$

worin R das relative Reflexionsvermögen gegenüber dem Standard bedeutet und ϵ seinen molaren Extinktionskoeffizienten darstellt. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich demnach die sog. „typischen Farbkurven“ pulverförmiger Stoffe ermitteln, die bis auf eine konstante Verschiebung in der Ordinatenrichtung mit dem wahren Absorptionsspektrum identisch sind. Das Verfahren ist ganz allgemein anwendbar und stellt eine wichtige Bereicherung der Meßtechnik auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie dar. Es hat besondere Bedeutung für die Ermittlung von Spektren unlöslicher Stoffe (z. B. Pigmente).

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Eingeg. am 19. September 1955 [Z 239]

Die thermische Reaktion zwischen Fluor und Chlorhexoxyd (Cl₂O₆)

Von A. J. ARVIA, W. H. BASUALDO
und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de Eva Peron, La Plata

Im Laufe von systematischen Studien über die Reaktionen der Halogene untersuchten wir die Reaktion zwischen Fluor und Chlorhexoxyd. Wir hielten es für möglich, durch diese Reaktion in einfacherer Weise als bisher bekannt zum Perchlorylfluorid (FCIO₃)^{2, 3, 4, 5)} zu gelangen; dies umso mehr als sich bekanntlich das Chlorylfluorid (FCIO₂) direkt quantitativ aus Fluor und Chlordioxyd bildet^{6, 7)}.

¹⁾ G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem. 57, 353 [1953]; vgl. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a, 652 [1947] und die dort angegebene Literatur; G. Kortüm u. P. Haug, Z. Naturforsch. 8a, 372 [1953].

²⁾ H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 265, 275 [1951].

³⁾ A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952].

⁴⁾ A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

⁵⁾ H. Bode u. E. Klesper, ebenda 66, 605 [1954].

⁶⁾ H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

⁷⁾ P. J. Aymorino, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. chem. Physics 22, 756 [1954] u. An. Asoc. quim. argent 43, 26 [1955].

Wir führten die Versuche in einem statischen System derart aus, daß wir zwischen +20 und +40 °C Fluor verschiedener Konzentration auf bestimmte Mengen Chlorhexoxyd einwirken ließen. Letzteres wurde unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit durch Reaktion von Ozon mit Chlordioxyd⁸⁾ jeweils frisch im Reaktionsgefäß hergestellt und durch Evakuieren bei -10 °C von allen etwa noch vorhandenen Fremdstoffen befreit.

Aus Vorversuchen folgte, daß man, um einwandfreie Resultate zu erhalten, d. h. um Nebenreaktionen und die Bildung rötlich gefärbter Substanzen zu vermeiden, in einer Quarz-Apparatur arbeiten muß, die frei von Wasserspuren und sonstigen Substanzen ist, die mit Fluor oder dessen Verbindungen zu reagieren vermögen. An Stelle gefetteter Hähne verwendeten wir mit Teflon gedichtete Aluminiumventile⁹⁾, und als Manometer ein Bodenstein'sches Spiralmannometer, das als Nullinstrument diente.

Die Versuche ergaben, daß das Chlorhexoxyd durch die Reaktion mit Fluor unter unseren Versuchsbedingungen im Verlaufe weniger Stunden — die Reaktionsdauer wurde im wesentlichen durch die Menge des umzusetzenden Chlorhexoxyds und die Reaktionstemperatur bestimmt — in farblose, bei der herrschenden Temperatur gasförmige Substanzen umgesetzt wurde. Die Ausgangsmenge des kondensierten Chlorhexoxyds entsprach etwa 200–300 mm³ Chlordioxyd. Die Reaktion verlief unter Druckerhöhung und zwar entsprach die Gesamtdruckänderung bis Reaktionsende in großer Annäherung dem Druck der mit flüssigem Sauerstoff kondensierbaren Reaktionsprodukte. Es zeigte sich ferner, daß der Fluor-Verbrauch mit der entwickelten Sauerstoff-Menge nahezu übereinstimmte.

Unter den Reaktionsprodukten konnte kein Perchlorylfluorid (FCIO₃) nachgewiesen werden. Die Hauptprodukte waren, neben Sauerstoff Chlorylfluorid (FCIO₂) und Chlorhexoxyd (Cl₂O₇). Ihre Mengen schwankten je nach Versuchsbedingungen zwischen 65–80 % FCIO₂ und 15–25 % Cl₂O₇. Daneben bildeten sich in geringem Maße Chlor und eine andere Chlor, Fluor und Sauerstoff enthaltende, schwer kondensierbare Verbindung, die in wässriger Lösung leicht hydrolysiert. Möglicherweise handelt es sich hierbei um das dem Perchlorylfluorid isomere ClO₃F²⁾. Die geringe Menge, mit der sich diese Substanz bildete, machte ihre genaue chemische Identifizierung unmöglich.

Die Hauptprodukte FCIO₂ und Cl₂O₇ wurden durch Destillation getrennt und rein dargestellt. Sie konnten durch chemische Analyse und physikalische Daten, wie Mol.-Gewicht, Dampfdruckkurve und thermische Stabilität, identifiziert werden.

Die Arbeit erscheint ausführlich in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Eingeg. am 18. Juli 1955 [Z 222]

Über neue Quecksilber-haltige Fluor-Verbindungen

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dr. R. DÖTZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Durch Auflösen einer noch HF-haltigen, frisch bereiteten HgF₂·2 H₂O-Paste in Pyridin oder Umsetzung einer PyH·HF₂-Lösung mit gelbem HgO kristallisiert beim Abkühlen (C₅H₅NH)₂HgF₄·2H₂O(I) mit 50–70 % Ausbeute aus. Die kaum hygroskopischen farblosen Kristalle färben sich an der Luft braun. In Wasser ist (I) leicht löslich (über 300 g/100 cm³ Wasser, 20 °C), auch Methanol und Formamid lösen farblos, höhere Alkohole weniger gut unter Braunfärbung. Durch Umkristallisieren aus CH₃OH oder Reaktion von gelbem HgO mit methanolischem PyH·HF₂ entsteht kristallwasserfreies (C₅H₅NH)₂HgF₄ (II) in seidig glänzenden, verfilzten Nadeln, die sich unter Pyridin-Abgabe an der Luft braun färben, in dicht schließenden Kunststoff-Dosen jedoch haltbar sind. (II) ist wohl die erste stabile [HgF₄]²⁻-Verbindung; weitere Verbindungen wie (Picolin·H)₂HgF₄·HF·H₂O und (Picolin·H)₂HgF₄, ferner (Chinolin·H)₂HgF₄·HF·H₂O und (2,6-Lutidin·H)₂HgF₄ konnten dargestellt werden.

Anorganische Säurechloride reagieren mit festem (II) schon bei Raumtemperatur unter starker Wärmeentwicklung. Mit überschüssigem Benzoylchlorid entsteht C₆H₅CO·F (Kp 161–163 °C); Fluor wurde dabei gegen Chlor ausgetauscht und quantitativ (Py·H)₂HgCl₄ isoliert. Mit NH₃ entsteht aus (II) Pyridin und festes (NH₄)₂HgF₄·2NH₃, das mit kaltem Wasser H₂NF·2H₂O liefert. Der thermische Abbau bei 1–2 Torr und 100–110 °C verläuft nach



^{*)} H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 184, 272 [1929].

wobei amorphes, bislang nicht sicher bekanntes $(\text{H}_2\text{NHg})\text{F}$ fast quantitativ zurückbleibt.

Beim Einengen methanolischer Lösungen von (II) in Glasgefäßen entstand $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6$, das sich ebenfalls aus H_2SiF_6 und Pyridin gewinnen läßt. Es ist hygroskopisch, gut löslich in Wasser, weniger in heißem CH_3OH . Aus HgO , wäßriger H_2SiF_6 und Pyridin entsteht schwerlösliches $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 110°C und 3 Torr das Kristallwasser abgibt. Auch die kristallinen wasserlöslichen Fluoborate: nicht hygroskopisches $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{BF}_4$, ferner $\text{Hg}(\text{Py})_n(\text{BF}_4)_2$ ($n = 2, 3$ oder 4) wurden dargestellt.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten fortgesetzt; über die vorliegenden Ergebnisse wird demnächst ausführlich berichtet.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 230]

Darstellung von Imino-Quecksilber(II)-halogeniden und Derivaten

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. G. WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Imino-Hg(II)-bromid $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ wurde 1910 von R. Widmann¹) aufgefunden, 1952 von W. Rüdorff und K. Brodersen²) neu dargestellt, röntgenographisch untersucht und strukturell als $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]\text{Br} \cdot \text{HgBr}_2$ erkannt. Mit Hilfe der Umsetzung



konnte hier H. Gutsche erstmals $\text{HN}(\text{HgCl})_2$, auf anderem Wege auch dessen Äthyl-Derivat, gewinnen. G. Weiss stellte nach obiger Gleichung Imino-Hg(II)-halogenide dar, in denen $\text{R} = \text{H}$, C_6H_5 , C_6H_4 , C_6H_3 , Naphthyl- und NH_2 , $\text{Hal} = \text{Cl}$ oder Br sein kann. Die Umsetzungen wurden mit wäßrigen Suspensionen von frisch gefälltem HgO und geringem (NH_3R) -Hal-Überschuß bei entspr. Temperaturen vorgenommen. Jodide oder Rhodanide konnten nicht erhalten werden.

Die Verbindungen sind staubfeine, voluminöse, farblose bis gelbe, mehr oder weniger lichtempfindliche Pulver, in heißer $2n$ HCl unter Zersetzung löslich. $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ ist gegenüber kaltem Wasser einigermaßen beständig, das grünlich-gelbe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HgCl})_2$ verträgt in wäßriger Suspension sogar Temperaturen bis 80°C . Bei den Äthyl-Verbindungen gelang es, Hydrolyseprodukte zu fassen, deren Zusammensetzung recht gut der Formel $[\text{Hg}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH} \cdot \text{HgHal}_2$ entspricht.

Die oben formulierte Umsetzung vollzieht sich so, daß z. B. aus $(\text{NH}_3\text{R})\text{Cl}$ und gelbem HgO primär $(\text{HgNHR})\text{Cl}$ und daraus mit HgCl_2 erst $\text{R} \cdot \text{N}(\text{HgCl})_2$ entsteht. Derselben Reaktionsmechanismus folgt auch die Rüdorff und Brodersen²) gelungene $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ -Darstellung aus HgBr_2 und NH_3 in Gegenwart von NH_4Br .

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 232]

Über Hydrazin-Iso-disulfonate

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. H. TISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Neben freier $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ und deren Salzen³) sind bislang nur noch Hydrazin-disulfonate⁴) bekannt, denen man symmetrische Struktur $\text{MeO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ zuschreibt.

Durch Einwirkung von Sulfo-peramidsäure $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}^5$) auf $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ist es gelungen, isomere, asymmetrisch gebaute Hydrazin-iso-disulfonate $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ zu erhalten. Mit etwa 45% Ausbeute entsteht $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das im Gegensatz zur symmetrischen Verbindung $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wasserfrei kristallisiert. Von Lauge wird das Iso-disulfonat langsam unter N_2 -Entwicklung in Sulfid überführt. Mit $\text{Hg}(\text{I})$ -nitrat entsteht farbloses, in Wasser schwer lösliches $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{SO}_3\text{Hg})$, während Hg_2^{2+} mit symmetrischen $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Me})_2$ einen gelben Niederschlag erzeugt.

Durch Umsatz des asymmetrischen K-Salzes mit Ba-acetat wurde in Wasser schwer lösliches, weniger beständiges $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und daraus das Na- und NH_4 -Salz gewonnen, die abweichend von ihren symmetrisch gebauten Isomeren ebenfalls wasserfrei kristallisieren.

Endlich wurde aus $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ durch weitere Sulfonierung in guter Ausbeute $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie in geringer Menge ein Tetrasulfonat isoliert.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 231]

¹) R. Widmann, Z. anorg. allg. Chem. 68, 1 [1910].

²) W. Rüdorff u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 [1952]; Z. Naturforsch. 9b, 164 [1954].

³) W. Traube u. A. Vockerdt, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 938 [1914].

⁴) R. Stollé u. K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4523 [1904].

⁵) E. Konrad u. L. Fellens, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 137 [1926].

⁶) F. Sommer, O. F. Schulz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. 147, 143 [1925].

Ein neuer Weg zum Diazomethan

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. D. LUDSTECK
und Dipl.-Chem. W. RUNDEL

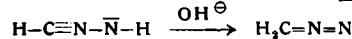
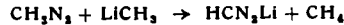
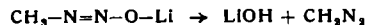
Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

Im Verlauf unserer Untersuchungen an Diazomethanen¹) erschien es von präparativem Interesse, eine einfache neue Methode zur Gewinnung von Diazomethan zu besitzen. Die Analogie des Elektronen-Aufbaus des von uns dargestellten Iso-diazomethans zur Stickstoffwasserstoffsäure legt eine weitere Analogie zum Elektronen-Aufbau des Di-stickstoffmonoxyds nahe:



Leitet man Di-stickstoffmonoxyd unter Kühlung in ätherische Methyl-lithium-Lösung ein, so fällt nach einiger Zeit ein farblos-weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abgetrennt. Er zeigt den charakteristischen Geruch des Diazomethyl-lithiums bzw. des Iso-diazomethans. Behandelt man diesen Niederschlag nach Überschieben mit frischem Äther mit 50%iger Kalilauge, so nimmt die Ätherschicht beim Umschütteln eine gelbe, grünstichige Farbe an. Die Ätherlösung methyliert z. B. m-Nitro-benzoesäure zu dem entsprechenden Methyl-ester, nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat.

Wir nehmen an, daß sich gemäß den Erfahrungen auch anderer Autoren²) zunächst das Methyl-diazotat bildet, das aber sehr unbeständig ist und z. T. bereits während des Einleitens des N_2O Lithiumhydroxyd unter Diazomethan-Bildung abspaltet. Das Diazomethan gibt mit Methyl-lithium das Diazomethyl-lithium³), dessen alkalische Hydrolyse über das Iso-diazomethan wieder zum Diazomethan führt:



Ein Versuch mit Phenyl-lithium⁴) ergibt, daß sich auch hier zunächst das Diazotat bildet, dessen vermutlich radikalischer Zerfall und Reaktionsweise zahlreiche Folgeprodukte gibt.

Die ausführliche Beschreibung unserer Diazomethan-Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Eingeg. am 24. Aug. 1955 [Z 233]

Die Konstitution des Despeptido-actinomycins

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. H. MUXFELDT

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie kürzlich mitgeteilt¹), ist das beim Baryt-Abbau der Actinomycine entstehende Despeptido-actinomycin²) ein Dioxymethyl-acridon-chinon-(5,8) (I). Auf Grund folgender Befunde gelang es nunmehr, auch die Stellung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen festzulegen.

Da Despeptido-actinomycin gegen Alkali sehr beständig ist, sich mit Methanol-Salzsäure nicht verestern läßt und mit Hypojodit unter Entfärbung 0,9 Mol Jodoform gibt, muß eine Methyl-Gruppe im Chinon-Ring stehen. Für die Anordnung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen gibt es auch dann noch 24 verschiedene Möglichkeiten. Durch stufenweisen Abbau hier eine Auswahl zu treffen, schien auf Grund von Vorversuchen aussichtslos. Deshalb wurde versucht, dieses Ziel spektroskopisch zu erreichen.

Despeptido-actinomycin läßt sich durch Reduktion seines chinoniden Systems und anschließende Methylierung in ein blaßgelbes, kristallisiertes Derivat vom Fp 184°C überführen, das seiner Entstehung und Analyse nach ein Tetramethoxy-dimethyl-acridon ist. Wie an einer größeren Zahl von Methoxy-acridonen und Methyl-acridonen gezeigt werden konnte, hängt die Lage ihrer Absorptionsmaxima in gesetzmäßiger Weise von Zahl und Stellung der Methoxy- und Methyl-Gruppen ab und kann additiv aus den „Verschiebungsbeiträgen“ der einzelnen Methoxy-Gruppen berechnet werden. Durch Anwendung dieser spektroskopischen

¹) E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954]; 88, 921 [1955]; E. Müller u. W. Rundel, Chem. Ber. 88, 917 [1955].

²) E. Zerner, Mh. Chem. 34, 1609 [1913]. — W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 [1928]. — F. M. Beringer u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953]. — R. Meier, Chem. Ber. 86, 1483 [1953]; ferner Vortragsreferat, diese Ztschr. 66, 341 [1954]; R. Meier u. K. Rappold, diese Ztschr. 65, 560 [1953].

³) H. Brockmann u. H. Muxfeldt, Naturwissenschaften 41, 500 [1954].

⁴) H. Brockmann u. N. Grubhofer, Naturwissenschaften 37, 494 [1950]; Chem. Ber. 86, 1407 [1953]; H. Brockmann u. K. Vohwinkel, Naturwissenschaften 41, 258 [1954].