

der Äthynyl-Liganden entstehen unbesetzte p-Orbitals, die die Elektronen der besetzten d-Orbitals des Übergangsmetalls aufnehmen können.

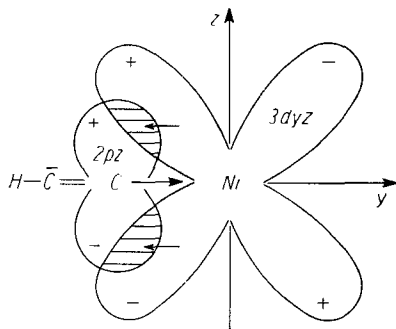
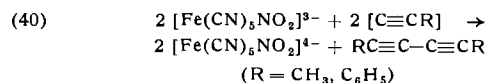
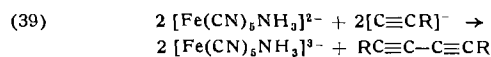
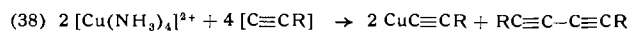


Abb. 1. Ausbildung einer zusätzlichen $d\pi \rightarrow p\pi$ -Bindung in einem komplexen Acetylid durch Überlappung eines gefüllten d- und eines leeren p-Orbitals

Chatt wies kürzlich darauf hin²⁹⁾, daß Liganden mit potentiell freien p-Orbitalen vorwiegend zur Stabilisierung niedriger Oxydationszahlen des Zentralatoms geeignet sind. Die Existenz der hier beschriebenen komplexen

²⁹⁾ J. Chatt, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 515 [1958].

Acetylide von Ni(I) und Ni(0) stützt diese Auffassung. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß Alkynyl-Ionen wie die meisten Pseudohalogenid-Ionen reduzierende Eigenschaften entfalten und schon deshalb zur Stabilisierung höherer Oxydationszahlen in Komplexen nicht befähigt sind. Dies wird durch die folgenden, in flüssigem Ammoniak verlaufenden Reaktionen augenfällig⁵⁾:



Danach oxydieren Cu(II) und die aufgeführten Komplexe von Fe(III) Alkynyl-Ionen zu Butadiinen, analog der Oxydation von Cyanid zu Dicyan.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh., und der Ethyl Corporation, Detroit (USA), danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 13. August 1959 [A 985]

Analytisch-technische Untersuchungen

Absorptions-Spektralphotometrie von Proben geringer Transparenz

Von Dipl.-Ing. J. BRAUNBECK

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/Bodensee

Durch Abschwächung des Vergleichsstrahles können Zweistrahl-Spektrophotometer für die Untersuchung wenig durchlässiger Proben adaptiert werden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode werden an Papier, Gewebe und Polystyrol-Folien dargelegt.

Die gebräuchlichen Zweistrahl-Spektrophotometer, wie sie besonders im infraroten Spektralbereich verwendet werden, sind für einen Durchlässigkeits-Meßbereich von 0 bis 100% eingerichtet. Versucht man mit derartigen Geräten ohne Änderung des Meßbereiches das Absorptionsspektrum einer Probe zu registrieren, deren Transparenz auch zwischen den einzelnen Absorptionsbanden nur wenige Prozent beträgt, so erhält man in der Regel ein Diagramm, welches keine oder nur schwach angedeutete Absorptionsbanden erkennen läßt. Diese Detail-Armut kann durch mechanische oder elektronische Vergrößerung des Federaus-schlages nicht behoben werden. Die Ursache liegt darin, daß die Meßblende im Bereich sehr geringer Transparenzen infolge von Beugungserscheinungen nicht mehr linear arbeitet. Durch Einfügen eines Graufilters in den Vergleichsstrahlengang kann der Bereich zwischen der Transparenz Null und derjenigen des Graufilters über die ganze Skala des Spektrophotometers gedehnt werden¹⁾. Bei dieser Art der Dehnung treten die störenden Beugungsfehler nicht auf, da die Meßblende in ihrem normalen Öffnungsbereich arbeitet. Da die auf den Detektor des Spektrometers auftreffende Energie durch das Graufilter reduziert wird, ist es bei der Ordinaten-Dehnung durch Vergleichsstrahl-Abschwächung erforderlich, höhere Verstärkung, größere Zeitkonstante des Servo-Systems und damit geringere Registrier-Geschwindigkeit einzustellen.

Absorptions-Graufilter scheiden im Infrarot mangels geeigneter Substanzen mit wellenlängen-unabhängiger Ab-

sorption aus. Bei der Registrierung der nachstehend wiedergegebenen Spektren wurde daher eine kontinuierlich verstellbare Jalousieblende verwendet, die ohne Änderungen am Gerät in den Vergleichsstrahlengang eingesetzt werden konnte. Sämtliche Spektren wurden mit einem serienmäßigen Ultrarot-Spektrophotometer 21 der Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH. registriert.

Anwendung

Als typisches Beispiel einer fast undurchlässigen Probe zeigt das unter normalen Einstellbedingungen gewonnene Spektrum eines Stückes Schreibpapier keine Einzelheiten. Setzt man in den Vergleichsstrahl die auf 2% Durchlässigkeit eingestellte Jalousieblende ein, so ändert sich der Meßbereich des Spektrophotometers auf 0 bis 2%, und man erhält von der Probe ein normales Cellulose-Spektrum (Abb. 1). Allerdings kann man derartige Spektren

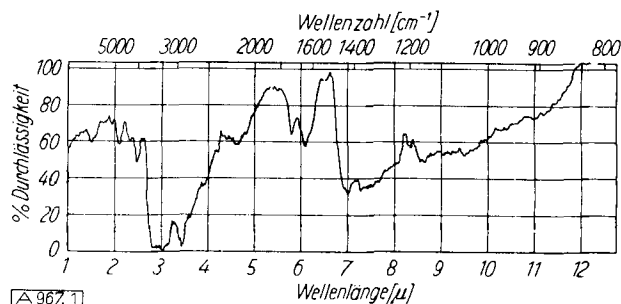


Abb. 1. Absorptions-Spektrum von Schreibpapier. Ordinatenmeßbereich 0–2% (Vergleichsstrahl auf 2% abgeschwächt)

¹⁾ R. Kaiser, Z. angew. Physik 8, 429 [1956].

von streuenden Präparaten (z. B. Papier) nicht quantitativ auswerten, da ein Teil der die Probe durchsetzenden Strahlung infolge des Streueffekts das Photometer nicht erreicht.

Absorptions-Spektren von Textilien sind besonders schwierig zu gewinnen, weil in dünnen Lagen ein großer Teil der Meß-Strahlung die Probe ohne Substanz-Durchtritt passiert. In dicken Lagen übersteigt der durch Streuung bewirkte Energieverlust bei weitem die Absorption. Üblicherweise untersucht man daher nicht ganze Gewebeproben, sondern einzelne Fasern, wozu man in der Regel einen besonderen Mikrozusatz zum Spektralphotometer benötigt. Abb. 2 demonstriert die Durchlässigkeit eines Gewebes (hier eines Perlonstrumpfes). Das Durchlässigkeits-Spektrum einer einfachen Lage zeigt dementsprechend

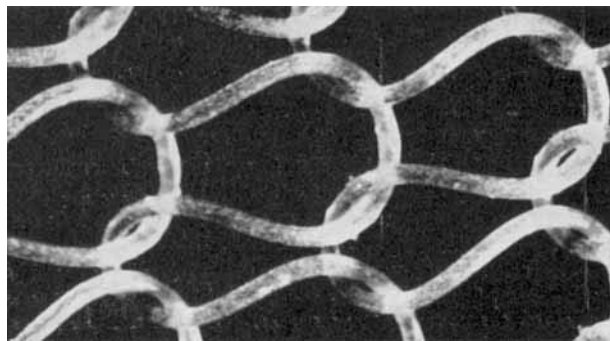


Abb. 2

Abb. 2. Mikro-Photographie eines ®Perlon-Strumpfes (Die Wiedergabe dieser Aufnahme wurde durch das freundliche Entgegenkommen der Fa. Schiesser AG., Radolfzell/Bodensee, ermöglicht)

keinerlei Banden (Abb. 3, obere Registrierkurve). Untersucht man 20 übereinanderliegende Lagen, so sinkt die Transparenz der Probe unter den Wert, der bei der üblichen Einstellung des Spektrophotometers das Erkennen von Details zuläßt (Abb. 3, untere Registrierkurve).

Ähnlich wie beim Cellulose-Spektrum des Schreibpapiers erhält man auch hier mit rund 50-facher Vergleichsstrahl-Abschwächung ein verwertbares Spektrum (Abb. 4). Zu Vergleichszwecken wurde von einer einzelnen Faser derselben Probe ein Absorptions-Spektrum mit mikro-

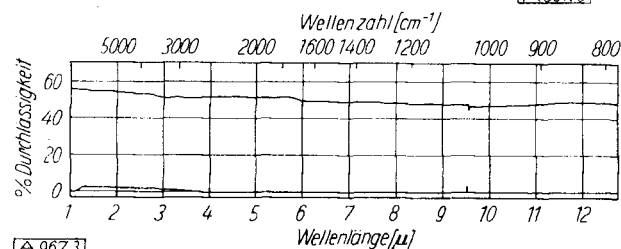


Abb. 3

Abb. 3. Oben: Spektrum einer einzelnen Lage ®Perlon-Strumpfw-Gewebe. Unten: Spektrum von 20 Lagen ®Perlon-Strumpfw-Gewebe

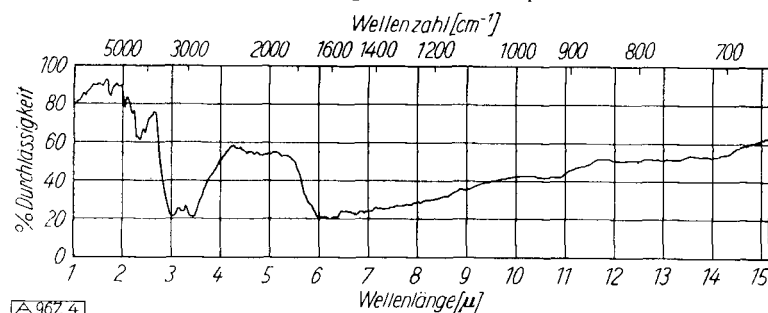


Abb. 4

Abb. 4. Spektrum von 20 Lagen ®Perlon-Strumpfw-Gewebe, Ordinatenmaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung fünfzigfach gedehnt

spektroskopischen Methoden gewonnen. Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt daraus, und zwar die Dreifach-Bande oberhalb von 3μ . Man sieht, daß das durch Vergleichsstrahl-Abschwächung gewonnene Spektrum an Qualität nicht weit hinter dem mit Hilfe der weit aufwendigeren mikro-spektroskopischen Methode gewonnenen zurücksteht.

Die durch Vergleichsstrahl-Abschwächung erzielte Dehnung der Ordinate gestattet ferner die Messung kleiner Sub-

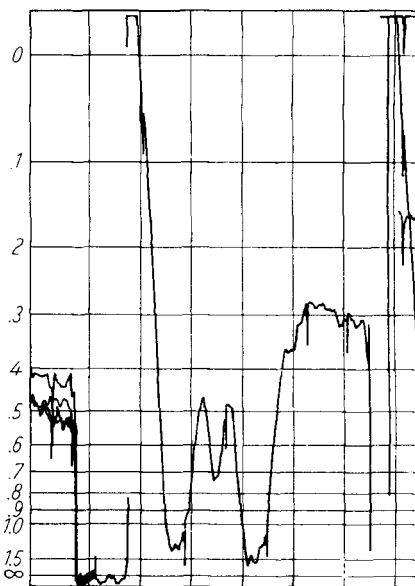


Abb. 5

Abb. 5. Spektrum einer einzelnen Faser eines ®Perlon-Strumpfes. Ausschnitt der Gegend um 3μ

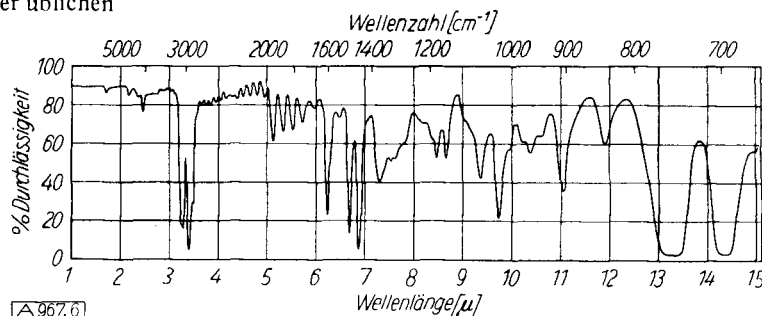
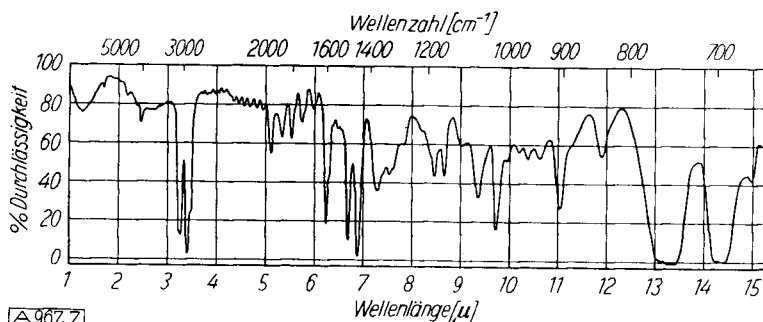


Abb. 6

Spektrum einer 70μ starken Polystyrol-Folie. Probenfläche 200 mm^2

stanzmengen. Üblicherweise benötigt das Spektrophotometer 21 eine rund 200 mm^2 große Probe; Abb. 6 stellt das unter normalen Bedingungen gewonnene Spektrum einer 70μ starken Polystyrol-Folie dar. Setzt man in den Probenhalter ein Messing-Plättchen mit einer Bohrung von $1\text{ mm } \varnothing$ ein und überklebt dieses Loch mit einer 70μ dicken Polystyrol-Folie, so beträgt die Oberfläche der Probe (von der geringen Auflagefläche abgesehen) rund $0,8\text{ mm}^2$. Die Probenmenge liegt also um ein zweihundertfünftzigstel der Normalprobe. Der dadurch bedingte Intensitätsverlust der durchgehenden Strahlung kann durch Einstellen der Jalousieblende auf $0,4\%$ Transparenz kompensiert werden. Mit entsprechend höherer Verstärkung, Zeitkonstante und Registrierzeit erhält man das in Abb. 7 (s. S. 33) gezeigte Spektrum, das, von der Deformation der Null-Linie im kurzwelligen Teil abgesehen, einem unter Normalbedingungen gewon-

nenen Spektrum gleichwertig ist. Die Deformation der Null-Linie ist darauf zurückzuführen, daß nicht der ganze Strahlquerschnitt ausgenützt wird.



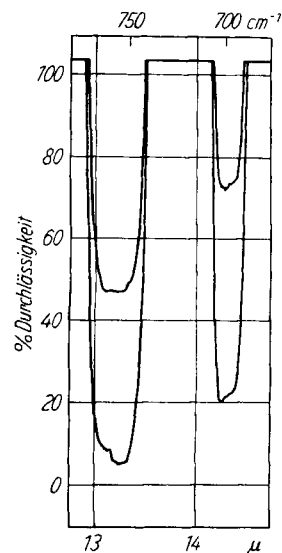
[A 967.7]

Abb. 7. Spektrum einer 70 μ starken Polystyrol-Folie. Probenfläche 0,8 mm², Energieverlust durch 250-fache Vergleichsstrahl-Abschwächung kompensiert

Eine interessante Erscheinung läßt sich an den beiden Polystyrol-Banden bei 13,25 und 14,25 μ beobachten. Bei der kleineren Probe wird eine größere Bandentiefe registriert, als bei der in Abb. 6 gezeigten Normalprobe. Dieser Effekt ist so zu erklären, daß sich die Probe durch Absorption von Energie aus dem Meßstrahl erwärmt und nun selbst langwellige Ultrarot-Strahlung aussendet. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz erfolgt diese Emission vor allem auf den Wellenlängen der Absorptionsbanden, so daß eine geringere Tiefe der Absorptionsbanden vorgetäuscht wird²⁾. Bei der kleinen Probe ist die Erwärmung und damit die Eigenemission geringer, da das metallene Halteblech die Wärme ableitet. Die Verfälschung der Bandentiefe durch die ther-

²⁾ K. A. Fischer u. G. Brandes, *Naturwissenschaften* 43, 223 [1956].

mische Emission der Probe wird in Abb. 8 nochmals demonstriert. Die obere Kurve zeigt die Spitzen der beiden bereits erwähnten Polystyrol-Banden einer Normalprobe



[A 967.8]

Abb. 8

Ausschnitt aus dem Spektrum einer Polystyrol-Folie. Ordinate Maßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung 50-fach gedehnt. Untere Kurve: Probe durch Gebläse gekühlt

(Registriermaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung auf 2% Vollausschlag gedehnt). Durch Kühlen der Probe mit Hilfe eines kleinen Gebläses wird die Bandentiefe merklich vergrößert (Abb. 8, untere Kurve).

Dr. H. M. Bolz, Überlingen, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Dr. W. Quadt, Zürich, für seinen Hinweis auf die thermische Emission von Polystyrol-Proben.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [A 967]

Zuschriften

Gefahrlose Darstellung von Diazo-essigsäureester

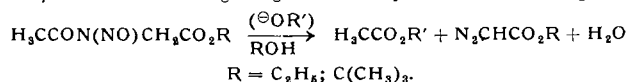
Von Dr. H. REIMLINGER

Organisch-Chemische Abteilung der European Research Associates
Brüssel

Das „klassische Verfahren“ zur präparativen Darstellung des Diazoessigesters durch direkte Diazotierung des Glycinesters im sauren Medium¹⁾ wird heute noch allgemein angewandt, obwohl der Diazoessigester säureempfindlich ist. Durch heftiges Rühren oder Schütteln wird er sofort nach seiner Entstehung in Äther aufgenommen. So kann es zu heftigsten Explosionen führen²⁾, wenn die Konzentration an Diazoessigester in der sauren, wäßrigen Phase zu schnell anwächst oder wenn die organische Phase vor dem Abdampfen des Lösungsmittels nicht neutralisiert wurde.

Wir fanden nun in den N-Nitroso-N-acetyl-glycinestern (I) stabile Ausgangssubstanzen für eine gefahrlose Darstellung von Diazoessigestern. Sie werden nach den bekannten Methoden der Nitrosierung³⁾ N-alkylierter Säureamide aus den Acetyl-glycinestern dargestellt. Die Ausbeute bei der Nitrosierung von N-Acetyl-glycinäthylester mit nitrosen Gasen in Eisessig beträgt 90 % d.Th. Zur Eisessig-Lösung des nitrosierten Produktes wird Eiswasser gegeben, das sich abscheidende orangebraune Öl in Äther aufgenommen, die Äther-Phase neutralisiert und der flüssige Rückstand nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert; Kp 76,5 °C/11 mm; in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Tropft man unter Rühren und Kühlung auf -10 °C eine Lösung von N-Nitroso-N-acetyl-glycinäthylester in Äthanol in eine Suspension von BaO/Ba(OH)₂ im Verhältnis 9:1 in Äther, so ist nach 4 h der Liebermann-Test auf Nitroso-Gruppen negativ. Nach dem Neutralwaschen der Äther-Phase mit Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man den Diazoessigsäureester als Rückstand; Kp 42 °C/12 mm; Ausbeute an analysenreinem Destillat 65 % d.Th. Zur Charakterisierung wurde der Diazo-essigsäureester mit Acetylen unter Druck in Dioxan umgesetzt, wobei der Pyrazol-(3)-carbonester in 85-proz. Ausbeute erhalten wurde⁴⁾. Diese Darstellung ist gefahrlos in jedem Maßstab möglich.



Der N-Nitroso-N-acetyl-glycin-tert.-butylester konnte selbst im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden. Bei dessen alkalischer Behandlung wurde jedoch der Diazoessigsäure-tert.-butylester mit 80 % Ausbeute, bezogen auf die rohe Nitroso-Verbindung, erhalten.

Verwendet man als Base eine Lösung von KOH in Methanol und gibt diese zur methanolischen Lösung des N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylesters, so beobachtet man neben der Bildung von Diazoessigsäureäthylester mit 32 % Ausbeute die Bildung von Diazomethan.

Eingegangen am 20. Oktober 1959 [Z 850]

¹⁾ Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* [2] 38, 396 [1888]. — ²⁾ *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 36, 25 [1956]; W. Fraenkel, *Z. physik. Chem.* 60, 203 [1907]; Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* 38, [2] 401, 402 [1888] siehe Fußnoten. — ³⁾ O. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 9, 463 [1876]; R. Huisgen u. J. Reinertshofer, *Liebigs Ann. Chem.* 574, 157 [1951]; H. France, I. M. Heilbron u. D. H. Hey, *J. chem. Soc. [London]* 1940, 369; E. H. White, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6008 [1955]. — ⁴⁾ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* 92, 970 [1959].

Gas-chromatographische Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure

Von Dr. F. DRAWERT und G. KUPFER

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof,
Abteilung Biochemie und Physiologie,
Siebeldingen über Landau/Pfalz

Während reine Alkohole oder deren Gemische gas-chromatographisch verhältnismäßig einfach zu analysieren sind¹⁾, bereitet die Abtrennung von Alkoholen aus wäßrigen Lösungen erhebliche Schwierigkeiten.

Wir haben einer analytischen Trennsäule im Thermostatenraum eines Gas-chromatographen²⁾ ein Reaktionsgefäß vorgeschaltet, das mit NaNO₂/Sterchamol³⁾ (1:1) gefüllt war. Das Alkohol-Gemisch wurde mit 50 % Weinsäure versetzt und durch eine von uns entwickelte Einlaßdichtung in das Reaktionsgefäß injiziert. Die gebildeten Salpetrigsäure-ester werden vom Trägergasstrom (H₂) auf die Säule mitgenommen. Wasser wird durch Einwirkung auf CaH₂/Sterchamol (1:1) in einem nachgeschalteten Reaktions-