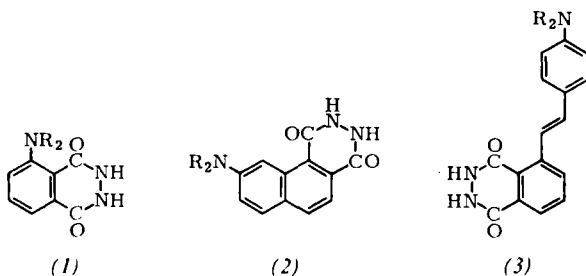


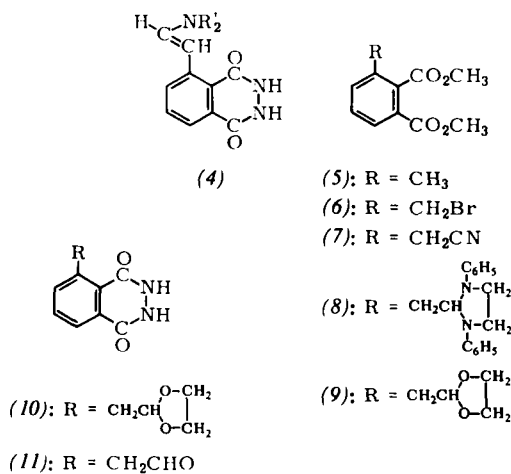
Die Chemilumineszenz von cyclischen Diacylhydraziden und Diazachinonen

Von K.-D. Gundermann^[*]

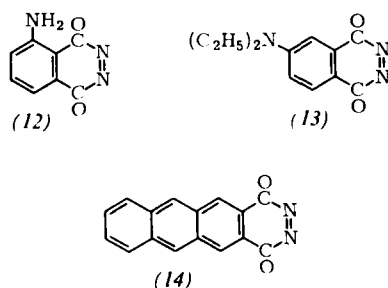
Dialkylaminogruppen in 3-Stellung des Phthalhydrazidsystems sind sterisch resonanzbehindert, und daher zeigen Verbindungen des Typs (1) nur sehr schwache Chemilumineszenz bei der häminkatalysierten Oxidation in wäßrig-alkalischem H_2O_2 . Verbindungen des Typs (2)^[1] (Vinyloge von



(1) im weiteren Sinne) sind in rein wäßrigen Systemen wirksamer als Luminol (3-Amino-phthalhydrazid). In Mischungen aus DMSO und Wasser sind jedoch die Hydrazide des Typs (3)^[1] und (4) (Vinyloge von (1) im weiteren bzw. engeren Sinne) dem Luminol und dem Typ (2) weit überlegen. (4) ($R' = \text{Cyclohexyl}$ und $n\text{-Pentyl}$) wurde über die Stufen (6)–(11) aus 3-Methylphthalsäure-dimethylester (5) synthetisiert.



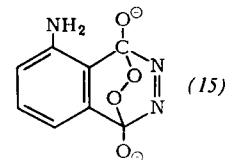
Die Dehydrierung der Mono-natriumsalze der entsprechenden Hydrazide mit tert.-Butyl-hypochlorit in Dimethyläther führt zu den Azachinonen (12)–(14).



[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[1] K.-D. Gundermann, Angew. Chem. 77, 572 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 566 (1965).

(13) und (14), in kristallinem Zustand tiefviolett, chemilumineszieren beim Vermischen ihrer acetonischen Lösungen mit wäßriger Natronlauge. Die Lichtausbeute ist von gleichzeitig anwesendem H_2O_2 abhängig, an dessen Stelle auch Sauerstoff treten kann^[2]. Die quantitativen Befunde unterstützen den von *Rauhut*^[3] vorgeschlagenen Mechanismus der



Chemilumineszenz des Luminols und verwandter Verbindungen, der den Zerfall eines Peroxids des Typs (15) als energieliefernden Schritt postuliert.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 1. Februar 1968]

[VB 150]

[2] K.-D. Gundermann, Diskussionsvortrag GDCh-Hauptversammlung Berlin, September 1967.

[3] M. M. Rauhut, A. M. Semsel u. B. G. Roberts, J. org. Chemistry 31, 2431 (1966).

Untersuchungen an römischen Wandmalereien

Von R. Giovanoli^[*]

Das römische Wandbild unterscheidet sich nach W. Klinkert^[1] von modernen Fresken auch in der Herstellungsweise. Da zur Kenntnis dieser Wandbildtechnik („Fresco Buono“) kaum noch wesentlich Neues zu erwarten war, richtete sich unsere Arbeit vor allem auf die Erprobung neuer Untersuchungsverfahren, die noch keinen breiteren Eingang in die Archäometrie fanden. Erste umfassende Anwendungen zeigte U. Hofmann^[2] am Beispiel der attischen Keramik.

Die auf den durch Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie, Elektronenbeugung und mit der Elektronen-Mikrosonde untersuchten Wandbildfragmenten (aus den Frigidarien zweier römischer Villen in der Schweiz) vorgefundenen Farbtöne können auf Blau, Weinrot, Lichtgrün, Gelb und auf das Weiß des Kalkstucks zurückgeführt werden. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse ergab sich folgender Elementbestand:

- Im Kalkputz Ca (Begleitelement Sr) und Si
- In blauen Pigmentschichten Cu, Ca, Si
- In roten Pigmentschichten Fe, Si, Ca sowie etwas Cu
- In grünen und gelben Schichten Spuren von Fe, sonst wie Kalkputz.

Durch Röntgen- und Elektronenbeugung konnten außer dem abgeordneten Kalk die Kristallarten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (das antike, synthetische Pigment „Ägyptischblau“) festgestellt werden, während andere Farbträger unter der Erfassungsgrenze lagen. Immerhin ergab die Feinbereichs-Elektronenbeugung von Extraktions-Oberflächenabdrücken an grünen und gelben Fragmenten Hinweise auf die Gegenwart von Tonmineralen.

Angeschliffene Querschnitte zeigten in der Elektronen-Mikrosonde ihren schichtartigen Aufbau. Elementkonzentrationsprofile bestätigten die röntgenographischen Befunde und ließen zudem darauf schließen, daß der Farbkörper in den grü-

[*] Dr. R. Giovanoli
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität
CH-3000 Bern, Freiestraße 3 (Schweiz)

[1] W. Klinkert, Mitt. dtsch. arch. Inst., Röm. Abt. 64, 111 (1957).

[2] U. Hofmann, Angew. Chem. 74, 397 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 341 (1962); Z. anorg. allgem. Chem. 341, 207 (1965); Ber. dtsch. keram. Ges. e.V. 43, 607 (1966); Naturwissenschaften 53, 218 (1966).

nen Pigmentschichten Glaukonit (Grünerde) und in den gelben Pigmentschichten ein Ocker (Kaolinit mit α -FeOOH) ist.

Aus den Pigmentschichtdicken der verschiedenen Fragmente konnte ferner geschlossen werden, daß das blaue Pigment wohl absichtlich in dickerer Schicht aufgetragen wurde, damit der satte Farbton des grobkristallinen Ägyptischblaus voll zur Geltung kam; von uns nachgearbeitetes und zermörseres Ägyptischblau ist hellblau und zeigt nicht mehr den charakteristischen tiefen Farbton des Rohprodukts. Solche Fragmente können demnach nicht als „Fresco Buono“ im strengen Sinne bezeichnet werden.

Das angewendete Instrumentarium hat sich als brauchbar erwiesen, um die Zusammensetzung und den Tiefenaufbau solcher Malereifragmente und ähnlicher Objekte zu charakterisieren.

[Berner Chemische Gesellschaft,
am 2. Februar 1968]

[VB 146]

Das Verhalten der Arsenik-Modifikationen

Von I. N. Stranski^[*]

Das Verhalten von Arsenolith (kubisch) und Claudetit (monoklin) verstößt gegen einige Regeln für polymorphe Substanzen, z.B. gegen die Regel, daß Kristalle nicht über ihren Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) hinaus erhitzt werden können sowie gegen die Ostwaldsche Stufenregel. Die grundlegende und durch die Strukturanalyse des Claudetits bestätigte Annahme^[1-5] war, daß sich beide Formen grundsätzlich durch Art und Verknüpfung ihrer Gitterbausteine unterscheiden: der Claudetit hat ein Schichtgitter mit Hauptvalenzvernetzung innerhalb der Schichten und van-der-Waals-Bindung zwischen den Schichten; der Arsenolith baut hingegen ein Molekülgitter vom Diamanttyp aus abgesättigten, isolierten As_4O_6 -Molekeln auf.

Alle Anomalien bei den Phasenübergängen (Verdampfung, Kondensation, Auflösung, Kristallisation, Schmelzen und Erstarren) sind dadurch bedingt, daß die Bausteine der Ausgangsphase zunächst in solche der zu bildenden Phase umgeformt werden müssen. Für diesen Prozeß sind eventuell beträchtliche Aktivierungsenergien aufzubringen, insbesondere wenn Hauptvalenztrennungen erforderlich sind.

Die unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes (ca. -30°C) zu beobachtende Kondensation von Arsenolith an Stelle des stabilen Claudetits folgt daraus, daß der Arsenikdampf bis zu ca. 800°C praktisch ausschließlich aus abgesättigten As_4O_6 -Partikeln besteht, deren Bindungen für den Aufbau des Claudetitgitters erst, wenigstens teilweise, gelöst werden müssen. Entsprechend ist die Verdampfung des Claudetits im Gegensatz zu der von Arsenolith gehemmt und seine Verdampfungsgeschwindigkeit bei vergleichbarem Dampfdruck um viele Zehnerpotenzen geringer, weil beim Abbau des Arsenolithgitters nur Restvalenzen zu trennen sind.

Für die Auflösung und die Kristallisation aus Lösungen kommt es entscheidend darauf an, ob sich in dem Lösungsmittel ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Pha-

sen aufbauenden Bausteine einstellen kann (z.B. in H_2O) oder nicht (z.B. in AsBr_3). Im letzteren Fall können Messungen der Löslichkeit zu völlig falschen Schlüssen auf den Umwandlungspunkt führen. Die Überhitzbarkeit des Arsenoliths nicht nur über seinen Umwandlungspunkt, sondern sogar über seinen Schmelzpunkt (278°C) hinaus ist dadurch bedingt, daß auch die Schmelze eine claudetitartige Struktur hat, vor dem Übergang in den geschmolzenen Zustand also ebenfalls eine Bausteinspaltung notwendig ist. Während in vielen dieser Fälle die Aktivierungsenergie katalytisch erniedrigt werden kann (z.B. unter Mitwirkung von H_2O), wird sie bei der erzwungenen Kondensation in Form thermischer Energie oder durch Ionenstoß zugeführt. Hierbei wird allerdings im allgemeinen ein amorphes, glasiges Kondensat erzeugt, nur unter speziellen Versuchsbedingungen entsteht auch kristalliner Claudetit.

Das System der Arsenikmodifikationen ist ein übersichtliches Modell für das Studium strukturbeeinflußer Phasenübergänge.

[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 2. Februar 1968]

[VB 148]

Porphin-Derivate als Testmodelle für massenspektroskopische Fragmentierungsreaktionen

Von H. Budzikiewicz^[*]

Die massenspektroskopische Untersuchung organischer Verbindungen hat sich dem Konzept des durch eine lokalisierte positive Ladung induzierten Zerfalls der Moleküle folgend in den letzten Jahren bevorzugt mit der Untersuchung des Einflusses verschiedener funktioneller Gruppen und Strukturelemente auf das Fragmentierungsverhalten befaßt. Um ein allgemeineres Bild zu erhalten ist es notwendig, die vorliegenden Resultate auf ihre Anwendbarkeit auf kompliziertere Systeme und auf ihre Grenzen hin zu prüfen. Als Testmodelle bieten sich Porphin-Derivate an, da bei allen Abbaureaktionen die positive Ladung bevorzugt im π -System des Makrocyclus lokalisiert ist, während Fragmentierung in den Seitenketten erfolgt.

An 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,3,4,5,6,7,8-oktaäthylporphin kann die bevorzugte Ausbildung geradzahlgiger Elektronensysteme im einfach- und doppelgeladenen Bereich durch Vergleich der relativen Intensitäten der durch sukzessiven Verlust von Äthylradikalen entstandenen Tochter-Ionen demonstriert werden; hierfür spricht auch der bevorzugte Ablauf der McLafferty-Umlagerung in Ionen mit gerader Elektronenanzahl. Die Massenspektren von den in *meso*-Stellungen nicht substituierten Porphyrinen und Chlorinen bestätigen das an einfachen Aromaten beobachtete Prinzip der Benzylspaltung, während die gegenseitige sterische Behinderung der Seitenketten in 6,7-substituierten Verbindungen zur Spaltung von direkt zum aromatischen Ring führenden Bindungen sowie zum kombinierten Verlust zweier Substituenten unter Ausbildung einer metastabilen Spitze Anlaß gibt. Letztere Beobachtung ist besonders für die Theorie der metastabilen Übergänge von Bedeutung. Ein Vergleich der Massenspektren von 10-Methoxy- und 10-Isopropoxy-methylphäophorbiden weist auf die Grenzen von Analogieschlüssen bei rein empirischer Anwendung der Massenspektroskopie hin, während sich das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungstypen dadurch erklären läßt, daß je nach Art der Substituenten die primäre Spaltung verschiedener vom gleichen Zentrum (C-10) ausgehender Bindungen energetisch am günstigsten sein kann.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig,
am 5. Februar 1968]

[VB 147]

[*] Doz. Dr. H. Budzikiewicz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße.

[*] Prof. Dr. I. N. Stranski
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4-6

[1] K. A. Becker, K. Plieth u. I. N. Stranski, Progr. inorg. Chem. 4, 1 (1962).

[2] K. A. Becker, W. Kollmitt u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. N.F. 37, 314 (1963).

[3] K. A. Becker, H. Karge u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. N.F. 44, 1 (1965).

[4] K. A. Becker, H. Karge u. I. N. Stranski, Z. physik. Chem. N.F. 44, 7 (1965).

[5] I. Klipping, Z. physik. Chem. N.F. 54, 68 (1967).