

Für die Aufnahmen der UR-Spektren mit dem automatischen Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 21) sind wir Mrs. I. Siewers, für die Messung der UV-Spektren mit dem selbstregistrierenden Cary-Spektrophotometer (Modell 11MS) Miss A. Bernardi zu Dank verbunden. Hrn. Dr. H. A. Saroff, National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases, sprechen wir für die Überlassung eines selbstregistrierenden Sargent Polarographen für unsere Messungen, Hrn. Dr. S. L. Friess, Naval Medical Center, für wertvolle Hinweise bei der Auslegung derselben, auch an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank aus.

### 148. Arthur Simon und Ursula Uhlig: Zur Kenntnis ammoniakalischer Hydroperoxyd-Lösungen und der Struktur von $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{OH}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{HO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{NH}_3$ \*)

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 21. April 1952)

Die im Ramanspektrum des alkalischen Hydroperoxyds bei Zusatz von Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxyd auftretende Frequenzerniedrigung der O—O-Schwingung wird durch Ammoniak nicht hervorgerufen; Tetramethylammonium-hydroxyd verhält sich aber genau so wie die fixen Alkalien und lockert die O—O-Bindung im Hydroperoxyd um  $\sim 4$  Kcal. Tetramethylammonium-hydroxyd, für das eine zu besonderer Reinheit führende Darstellung angegeben wird, ist in 30-proz. wäbr. Lösung praktisch vollständig dissoziiert; jedenfalls kommt spektral nur das Tetramethylammonium-Ion zur Beobachtung. Das Tetramethylammonium-Ion bildet ein im Schwerpunkt mit Stickstoff besetztes Tetraeder.

In Verbindung mit Hydroperoxyd bildet sich das Tetramethylammonium-hydroperoxyd  $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{HO}_2$ , dessen Spektrum sich additiv aus dem des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$ -Ions und dem des  $\text{HO}_2^\ominus$ -Ions zusammensetzt. Die Höhe der Frequenzlage der NH-Schwingungen spricht hier eindeutig für 4-bindigen Stickstoff.

Das Spektrum des „Ammonium-hydroperoxyds“ zeigt die Verschiebung der O—O-Frequenz gegenüber neutralem Medium nicht und liefert NH-Frequenzen, die nur dem 3-bindigen Stickstoff zugeordnet werden können. Das Ramanspektrum verneint eindeutig die Bildung von Ammoniumsalzen des Hydroperoxyds in wäßrigen, wie auch in wasserfreien Lösungen (in flüssigem Ammoniak) und läßt nur die Deutung einer  $\text{NH}_3$ -Anlagerung  $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{NH}_3$ , oder eine Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{NH}_3$  zu.

In einer Abhandlung<sup>1)</sup> über ramanspektroskopische Untersuchungen an alkalischen Hydroperoxyd-Lösungen<sup>2)</sup> und die Dissoziationsenergie der O—O-Bindung hatten wir festgestellt, daß die der O—O-Bindung entsprechende Frequenz in alkalischer Hydroperoxyd-Lösung eine Erniedrigung von  $877\text{ cm}^{-1}$  auf  $844\text{ cm}^{-1}$ , also um  $\sim 30\text{ cm}^{-1}$  erfährt. Da diese Frequenzverschiebung sowohl bei

\*) Herrn Geheimrat Professor Dr. Dr. h.c. Heinrich Wieland zu seinem 75. Geburtstag in Hochschätzung gewidmet mit dem Wunsch für Gesundheit, Wohlergehen und erfolgreiches Weiterwirken. Ad multos annos! A. Simon.

<sup>1)</sup> A. Simon u. M. Marchand, Ztschr. anorg. Chem. **262**, 191 [1950].

<sup>2)</sup> Über die Struktur des Hydroperoxyds s. A. Simon u. F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935]; A. Simon, Angew. Chem. **51**, 792 [1938], Kolloid-Ztschr. **96**, 175 [1941], Ztschr. Elektrochem. **49**, 431 [1943].

lithium- wie natrium- wie kaliumalkalischen Lösungen in gleicher Weise zur Beobachtung kam, konnte sie nicht durch Beteiligung des Alkalis am Schwingungsvorgang hervorgerufen sein. Es bestand demnach kein Zweifel, daß alle drei Alkalien einen gleichen Primärvorgang einleiteten, der naheliegenderweise zur Bildung eines Ions führt, dessen Spektrum in allen drei Fällen beobachtet wurde. Unsere näheren Untersuchungen zeigten, daß es sich um das  $\text{HO}_2^\ominus$ -Ion und nicht um das  $\text{O}^{2\ominus}$ -Ion handelte, für dessen Existenz das Spektrum keinerlei Anhaltspunkte gab.

Analoge Ergebnisse wurden bei den Versuchen mit Ammoniak erwartet. Jedoch blieb die bei den übrigen Alkalien beobachtete Frequenzerniedrigung aus und ließ sich auch nicht durch Variation der Konzentration der Lösungspartner Ammoniak, Hydroperoxyd und Wasser herbeiführen.

### Das Schwingungsspektrum von Tetramethylammoniumhydroxyd

Das Spektrum des Tetramethylammoniumhydroxydes wurde an einer 30-proz. wäßr. Lösung aufgenommen. Die erhaltenen Frequenzwerte sind für das Hydroxyd in der Tafel 1, Spalte 3 mit den Ergebnissen von J. Goubeau<sup>3)</sup> am festen Tetramethylammoniumcyanat (Spalte 1) und von J. T. Edsall<sup>4)</sup> am wäßrigen Tetramethylammoniumchlorid (Spalte 2) zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte (Spalte 1) werden von Goubeau dem Cyanat-Ion zugeordnet. Die Abbild. 1 zeigt das Spektrum des Tetramethylammoniumhydroxyds ohne die Wasserbande.

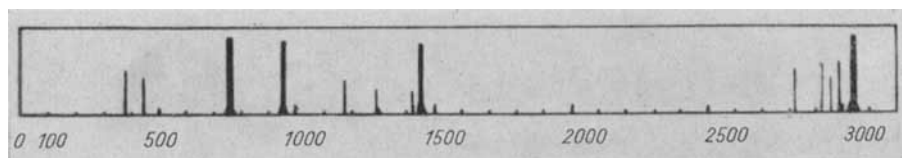
Tafel 1. Schwingungsspektren von Tetramethylammoniumcyanat, Tetramethylammoniumchlorid und Tetramethylammoniumhydroxyd

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus \text{OCN}^\ominus$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus \text{Cl}^\ominus$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus \text{OH}^\ominus$
337 $\text{cm}^{-1}$ (m)	372 $\text{cm}^{-1}$ (2)	372 $\text{cm}^{-1}$ (3)
520 „ (s)	455 „ (2)	456 „ (2)
652 „ (s)		
753 „ (ss)	752 „ (6)	754 „ (7)
(844) „ (ss)		
975 „ (s)	955 „ (6)	950 „ (6)
	1047 „ (1)	
	1173 „ (3)	1170 „ (2)
1306 „ (ss)	1289 „ (3)	1290 „ (2)
1381 „ (m)	1418 „ (1)	1422 „ (1)
1460 „ (m)	1455 „ (5)	1455 „ (6)
(2203) „ (ss)		
	2374 „ ( $1/2$ )	
	2440 „ (1)	
	2598 „ (1)	
2842 „ (s)	2828 „ (4)	2823 „ (3)
2894 „ (m)		
2942 „ (s)	2930 „ (5)	2926 „ (4)
	2967 „ (3)	2961 „ (2)
	2991 „ (3)	2987 „ (3)
	3037 „ (8)	3038 „ (7)

<sup>3)</sup> B. 68, 912 [1935]; s. dazu auch L. Birkenbach u. H. Kolb, B. 68, 896, 912 [1935].

<sup>4)</sup> Science 84, 423 [1936]; Journ. chem. Physics 5, 225 [1937].

Die bei Dipolsubstanzen<sup>5)</sup> beim Übergang gasförmig-flüssig-fest zu beobachtende Frequenzerniedrigung ist auch hier für die niedersten und höchsten Frequenzen, wie die Tafel I ausweist, vorhanden, stimmt aber für die mittleren Frequenzen nicht. Es ist deshalb fraglich, ob das Auftreten von mehr Frequenzen im niederen Frequenzgebiet im festen Zustand gegenüber dem gelösten auf Gitterschwingungen beruht und die Abweichungen von den in der vorliegenden Arbeit gefundenen ausschließlich auf den veränderten Aggregatzustand zurückgeführt werden können.



Abbild. I. Ramanspektrum des  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OH}$  ohne Wasserbande

In recht guter Übereinstimmung stehen aber unsere Frequenzwerte mit denen von Edsall<sup>4)</sup> (Tafel 1, Spalte 2). Er nahm das Spektrum einer 45-proz. wäbr. Tetramethylammonium-chlorid-Lösung auf, die mit überschüssiger Salzsäure angesäuert war. Da sein Ramanspektrum dem des Tetramethylmethans entsprach, schloß Edsall, daß selbst bei dieser hohen Konzentration die Dissoziation des Salzes vollständig und die Anwesenheit des Chlor-Ions ohne Einfluß auf das Spektrum des Tetramethylammonium-Ions ist.

Das Tetramethylammonium-Ion ist in erster Näherung als ein 5atomiges Molekül – die  $\text{CH}_3$ -Gruppe wird dabei als ein Massepunkt aufgefaßt – anzusehen. Es hat die Struktur eines schwerpunktbesetzten Tetraeders mit der Symmetrie  $T_d$ , dessen Frequenzen ohne die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe wie folgt zuzuordnen sind:

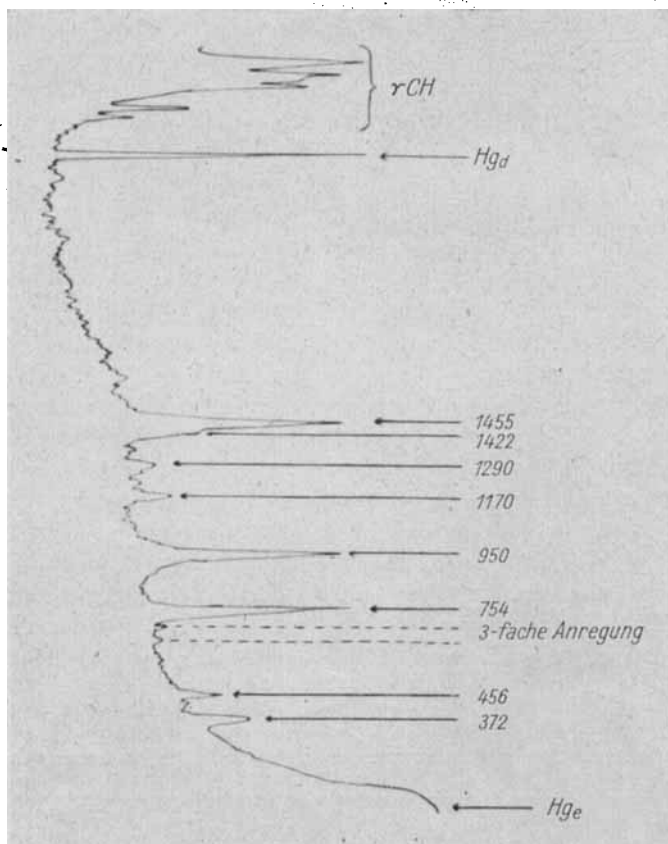
Tafel 2. Frequenzen des Tetramethylammonium-Ions ohne die der  $\text{CH}_3$ -Gruppe

Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$			
$\omega_{2,3}$ 372 (3) Deform.- Schwingung dp	$\omega_{4,5,6}$ 456 (2) Deform.- Schwingung dp	$\omega_1$ 754 (7) Pulsations- frequenz p	$\omega_{7,8,9}$ 950 (6) Valenz- Schwingung dp

Die Linie  $754 \text{ cm}^{-1}$  ist in unserem Spektrum die einzige, die vom blauen Triplet (4358 Å) Hg-e 3fach angeregt wird, wie das Photogramm (Abbild. 2) zeigt. Sie ist also die intensivste, d.h. die totalsymmetrische Schwingung  $\omega_1$ . In Übereinstimmung damit wies Edsall auch nach, daß sie polarisiert ist. Da die Deformationsarbeit stets kleiner ist als die Betätigung einer Dehnung, sind die Frequenzen  $372 \text{ cm}^{-1}$  und  $456 \text{ cm}^{-1}$   $\omega_{2,3}$  bzw.  $\omega_{4,5,6}$  zuzuordnen, so daß

<sup>5)</sup> Siehe z.B. K. W. F. Kohlrausch, Erg.-Band z. Smekal-Ramaneffekt (Springer, Berlin 1938), S. 119; Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 9, S. 340 (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1943).

für die Linie  $950\text{ cm}^{-1}$  die Zuordnung  $\omega_{7,8,9}$  bleibt. Oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind nun nur noch innere Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu erwarten. Im allgemeinen hat die als pyramidal (Symmetrie  $\text{C}_{3v}$ ) aufgefaßte Methylgruppe  $\text{CH}_3$  eine einfache Deformationsschwingung  $\delta_1$  und eine ebensolche Valenzschwingung  $\nu_1$ , sowie eine 2fach entartete Deformations- ( $\delta\pi$ ) und zweifach entartete



Abbild. 2. Photogramm des Spektrums von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}$

Valenzschwingung ( $\nu_1$ ). Beim Tetramethylammonium-hydroxyd sind nun nach Frequenzhöhe und Intensität die Frequenzen 1290 und  $1455\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Wahrscheinlichkeit den beiden normalen Deformationsfrequenzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen. In diesem Frequenzgebiet befinden sich aber noch 2 weitere schwächere Linien bei 1170 und  $1422\text{ cm}^{-1}$  (s. Abbild. 1 und 2 und Tafel 1), die sowohl bei Goubeau<sup>6)</sup> wie auch bei Edsall<sup>6)</sup> im Spektrum des

<sup>6)</sup> Bei Goubeau sind nur 3, und zwar etwas höhere frequente Linien mitgeteilt, während Edsall 5 Deformationsfrequenzen beobachtet hat, von denen 4 mit unseren Messungen in guter Übereinstimmung stehen. Seine 5., von uns nicht beobachtete Frequenz liegt bei  $1047\text{ cm}^{-1}$  (Tafel 1).

Tafel 3. Frequenzen des Tetramethylammonium-hydroxyds und von Verbindungen  $\text{XR}_4$ 

	$\omega$ in $\text{cm}^{-1}$				$\delta_{\text{CH}}$		$\nu_{\text{CH}}$	
	$\omega_{2,3}$	$\omega_{4,5,6}$	$\omega_1$	$\omega_{7,8,9}$				
$\text{CCl}_4$	217 (8)	315 (8)	459 (10)	782 und 791 (4)				
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	202 (20)	239 (15)	598 (20)	696 (15) u. 863 (10)	1264 (16)	1427 (15)	2712 (5)	2746 (2)
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	392 (10)	416 (3)	731 (20)	921 (15)	1250 (20)	1452 (15)	2712 (5)	2791 (3)
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	372 (3)	456 (2)	754 (7)	950 (6)	1170 (2)	1290 (2)	2623 (3)	2626 (4)
							2623 (3)	2987 (3)
								2905 (10)
								2910 (10)
								2934 (7)
								3038 (7)
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	152 (7)	262 (4)	506 (8)	526 (5)	952 (0)	1048 (0)	1200 (5)	1262 (0)
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	130 (8)		460 (100)	473 (20)	761 (1)	930 (0)	1155 (20)	1170 (10)
							2918 (50)	2929 (2)
							2999 (30)	

Ohne Zuordnung

Tetramethylammonium-cyanats bzw. des Tetramethylammonium-chlorids beobachtet wurden, während beim Tetramethylmethan nur die beiden normalen Deformationsfrequenzen der Erwartung entsprechend auftreten.

Nun ist bekannt, daß Kopplungen von Ketenschwingungen mit CH-Schwingungen gleicher Klasse in dem Frequenzgebiet, in dem CH- und Kettenfrequenzen von gleicher Größenordnung sind, Frequenzabweichungen veranlassen. So scheint nach Kohlrausch<sup>7)</sup> im Tetramethylmethan die 3fache Valenzschwingung der Kette  $\omega_{7,8,9}$  durch eine solche CH-Kopplung nach zu tiefen Werten verschoben zu sein.

Während nun, wie die Zusammenstellung in der Tafel 3 zeigt, beim Kohlenstofftetrachlorid und Tetramethylsilicium durch die Aufspaltung<sup>8)</sup> von  $\omega_{7,8,9}$  eine solche Kopplung offensichtlich wird, sind analoge Aufspaltungen im Tetramethylmethan und Tetramethylammoniumhydroxyd bzw. Tetramethylammonium-chlorid und Tetramethylammonium-cyanat nicht beobachtet worden. Jedoch sprechen die vermehrten Valenzfrequenzen ebenso wie die Frequenzerniedrigungen von  $\omega_{7,8,9}$  für eine Kopplung<sup>9)</sup> unter Aufspaltung von Entartungen. Unter diesen Umständen sollte man mindestens drei

<sup>7)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik (Akad. Verlagsges., Leipzig 1943), S. 188; J. Wagner, Ztschr. physik. Chem. [B] 45, 341 [1940].

<sup>8)</sup> Die Aufspaltung der Frequenz  $775 \text{ cm}^{-1}$  in  $762$  und  $791 \text{ cm}^{-1}$  wird als Fermiresonanz ( $775 \text{ cm}^{-1} \sim 313 \text{ cm}^{-1} + 459 \text{ cm}^{-1}$ ) bezeichnet, jedoch weist Kohlrausch darauf hin, daß die ganz analoge Aufspaltung im  $\text{CBR}_4$  diese Deutung nicht zuläßt (Handbuch d. chem. Physik, S. 151).

<sup>9)</sup> Im  $\text{CCl}_4$  tritt verhältnismäßig leicht anregbar eine Linie  $1536 \text{ cm}^{-1}$  auf, die die gleiche Halbwertsbreite wie  $775 \text{ cm}^{-1}$  hat und als deren Oberton aufgefaßt wird. Unter anderem fand man aber auch die Frequenz  $2\omega_1$  im Spektrum des  $\text{CCl}_4$ . Im  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  könnte man an eine Kopplung von  $2\omega_1$  mit  $1455 \text{ cm}^{-1}$  denken (L. S. Ornstein u. J. J. West, Proc. Amsterdam 35, 1024 [1933]; R. Anantarithnan, Proc. Ind. Acad. Sci. 2, 452 [1935]; G. S. Landsberg u. V. I. Malyshev, C. R. Moscou 1936, 3651; P. B. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. 11, 1 [1940]; K. W. F. Kohlrausch, Handbuch d. chem. Physik, S. 152).

$\delta_{\text{CH}}$ -Frequenzen erwarten<sup>10)</sup>. Es scheint demnach, daß das Auftreten von 4 Deformationsfrequenzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen auf solche Kopplungen zurückzuführen sind und so ihre Erklärung finden. Jedenfalls können die 4 Linien zwischen 1000 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  nur als CH-Deformationsfrequenzen gedeutet werden, weil die noch in Betracht zu ziehende Deformationsfrequenz des Wassers wesentlich höher liegt (höher als 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Für diese Auffassung spricht auch das Auftreten von 5 Valenzschwingungen in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Tetramethylammonium-hydroxyds, während im Tetramethylmethan sogar 8 zur Beobachtung kommen. Aus Analogieschlüssen kann man folgern, daß bei der  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Oberton der 2fach entarteten Deformationsschwingung von 1455  $\text{cm}^{-1}$  in Resonanz tritt mit der niederen nichtentarteten CH-Valenzschwingung  $\nu_{\text{I}}$  der normalen „gebundenen Methylgruppe“ und infolgedessen im hohen Frequenzgebiet statt  $\nu_{\text{I}}$  ein Doublett  $\nu'$  und  $\nu''$  neben der Doppelschwingung  $\nu_{\text{II}} = 2987 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, daß unter dem Einfluß der Oxygruppe die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ions eine von der regelmäßigen Pyramide abweichende Form annehmen und dadurch Entartungsaufhebungen hervorgerufen werden.

Hinzuweisen ist aber noch auf die Linien 2374, 2440 und 2598  $\text{cm}^{-1}$ , die weder Goubeau noch wir beobachten konnten. Edsall gibt an, daß sie durch  $\text{Hg}_k$  angeregt wurden. Unsere ungefilterten Aufnahmen lieferten ebenso wie die mit Blaufilter erhaltenen keine Anhaltspunkte für die Linien, die auch bei  $\text{Hg}_e$ -Anregungen mit schwachen Quecksilberlinien nahezu zusammenfallen. Wir halten daher diese Linien für sehr ungewiß und nicht zum Tetramethylammonium-Ion gehörig.

Die sonst weitgehende Übereinstimmung mit den Messungen von Edsall am Hydrochlorid zeigen, daß auch im Tetramethylammonium-hydroxyd die Dissoziation so weit fortgeschritten ist, daß spektral nur das Ion beobachtet werden kann. Diese Tatsache, die den Charakter des Tetramethylammonium-hydroxyds als starke Base hervorhebt, macht das verschiedene Verhalten dieser Lauge im Vergleich zum viel schwächer basischen Ammonium-hydroxyd<sup>11)</sup> verständlich.

### Das Schwingungsspektrum des Ammonium-hydroperoxydes

Das Ammonium-hydroperoxyd wurde im Gegensatz zu früheren Arbeiten<sup>12)</sup> in bedeutend konzentrierteren Lösungen belichtet. Die O—O-Valenzschwingungs-Linie wurde mit 872  $\text{cm}^{-1}$  vermessen.

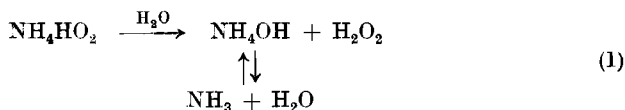
Wie eingangs erörtert, war auf Grund des gleichartigen Verhaltens von Lithium-, Natrium- und Kalium-hydroperoxyd in Lösung geschlossen worden, daß die dort beobachtete Frequenzerniedrigung der O—O-Bindung um rund 35  $\text{cm}^{-1}$  dem  $\text{HO}_2^-$ -Ion zuzuschreiben war. Dabei fiel bekanntlich das „Ammonium-hydroperoxyd“ insofern aus der Reihe, als bei ihm die Lockerung

<sup>10)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Handbuch d. chem. Physik, S. 190.

<sup>11)</sup> Siehe dazu I. B. Chacham, Russ. Journ. allgem. Chem. 18 (80), 1215 u. 1222 [1948] (zit. nach C. 1949 II, 1362), nach dem  $\text{NH}_3$  stark hydratisiert ist.

<sup>12)</sup> M. Marchand, Diplomarbeit, Dresden 1941; A. Simon u. M. Marchand, Ztschr. anorg. Chem. 262, 192 [1950].

der O—O-Bindung nicht beobachtet werden konnte. Es war naheliegend, daß für eine völlige Hydrolyse in wäßriger Lösung nach folgender Gleichung



verantwortlich zu machen.

Damit wäre das Auftreten der gegenüber dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unveränderten O—O-Frequenz ohne weiteres verständlich. Da jedoch auch die Gemische aus wasserfreiem Hydroperoxyd und flüssigem Ammoniak<sup>13)</sup> Frequenzwerte für die O—O-Bindung von  $872\text{ cm}^{-1}$ , also keine Verschiebung, aufwiesen, kann der hydrolytische Vorgang in diesem Falle nicht zur Begründung dafür herangezogen werden, daß die Frequenzverschiebung ausbleibt.

In der Tafel 4 sind Meßwerte der Spektren für verschiedene Konzentrationsverhältnisse von  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  in wäßriger Lösung, wie auch in wasserfreier Lösung (in flüssigem Ammoniak) zusammengestellt.

Tafel 4. N—H-Frequenzen von „Ammonium-hydroperoxyd“ bei verschiedenem Konzentrationsverhältnis  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und flüssigem Ammoniak

Nr.	Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$			Konzentration von $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}_2$
15	3232	3311	3395	70 ccm $\text{NH}_4\text{OH}$ (25-proz.) + 30 ccm Perhydrol (28-proz.) + 100 ccm Wasser
16	3225	3308	3388	70 ccm $\text{NH}_4\text{OH}$ (25-proz.) + 15 ccm Perhydrol (28-proz.), kein Wasser
17	?	3330	3400	40-proz. an „Ammonium-hydroperoxyd“
18	3206	3299	3378*)	95 ccm fl. $\text{NH}_3$ + 15 ccm Perhydrol (28-proz.)
19	3213	3296	3376	fl. $\text{NH}_3$ + 100-proz. $\text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1)
	3212	3302	3382	Werte nach Kohlrausch, Handbuch der chemischen Physik, S. 215 f. fl. $\text{NH}_3$

\*) Auf einer Platte konnten wir außerdem die Frequenzen 1656? und 1041? vermessen.

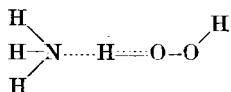
Die Frequenzen der Tafel 4 (15, 16, 18, 19) sind sämtlich bandenförmig mit einer Breite von etwa  $20\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität ist bei 18 und 19 für alle 3 Banden etwa gleich, während bei 15, 16 und 17 die mittlere Bande (etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) sehr stark, die beiden benachbarten sehr schwach auftreten. Bei 15, 16 und 17 (wäßrige Lösung) werden sämtliche Banden durch die Wasserbande überdeckt. Gegenüber den Messungen von A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen<sup>14)</sup> an wäßigem Ammoniak, für welches diese Autoren die Frequenzwerte 3304, 3324, 3374 und  $3396\text{ cm}^{-1}$  finden, sind also die  $\text{NH}_3$ -Frequenzen mit Ausnahme der höchsten im System Ammoniak/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Wasser stark erniedrigt, was man als eine Verknüpfung des Sauerstoffs des Wassers bzw. des Hydroperoxyds mit Stickstoff durch Wasserstoffbrücken deuten kann. Im wasserfreien Medium (Nr. 19) dagegen sind die Frequenzen gegenüber dem flüssigen  $\text{NH}_3$  kaum verändert (siehe letzte Zeile der Tafel).

<sup>13)</sup> A. Simon u. M. Marchand, Ztschr. anorg. Chem. 262, 201 [1950].

<sup>14)</sup> Ztschr. Physik. 51, 513 [1928]; Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 4, S. 471.

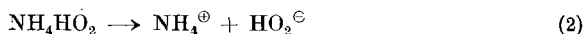
Dem monomeren Dreiecksmolekül  $\text{H}_2\text{O}$  werden im Gaszustande die Frequenzen  $\omega_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_1 = 3650 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_3 = 3750 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, während im flüssigen Zustand eine Frequenz um  $3400 \text{ cm}^{-1}$  auf Assoziate<sup>15)</sup> zurückgeführt wird. Beim Wasser ist das gleichbedeutend mit Wasserstoffbindungen. Im wasserfreien, flüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist die OH-Bande von uns bei  $3395 \text{ cm}^{-1}$  vermessen worden. Da im vorliegenden Falle die Wasserbande alle 3 Banden des Ammoniaks überdeckt (Tafel 4, Nr. 15, 16 u. 17), ist sie also nach noch niedrigeren Frequenzwerten verschoben, was für stärkere Assoziation, d.h. im vorliegenden Falle für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Stickstoff im Ammoniak und den Sauerstoff in Wasser bzw. Hydroperoxyd spricht. Es scheint, als ob eine Analogie bestünde zwischen  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , denn auch für die wäßrige Lösung von  $\text{NH}_3$  folgern P. Job, M. Freymann und R. Freymann<sup>16)</sup>, daß in dieser Lösung nur Hydrate  $\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und nicht  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Moleküle vorliegen<sup>17)</sup>. In Übereinstimmung damit steht, daß, wie schon Edsall beim Methylamin diskutierte, in wäßriger Lösung dasselbe ein merkwürdiges Verhalten aufweist. Nach allen Erfahrungen müßte man schließen, daß das Methylamin sich in Wasser stark hydratisiert. Trotzdem sind die NH-Valenzfrequenzen praktisch gleich jenen des flüssigen  $\text{NH}_3$ , während die CH-Valenzfrequenzen eine Verschiebung erfahren. Edsall schloß daraus, daß eine Kopplung zwischen  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über eine Wasserstoffbrücke in so lockerer Weise erfolgt, daß praktisch beide Moleküle so schwingen, als wenn sie ungekoppelt wären.

Auch beim System  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  scheint die Wasserstoffbrücke zwischen N und O

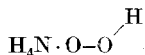


so locker zu sein, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  praktisch so schwingen, als wenn überhaupt keine Kopplung vorhanden wäre.

Nun liegt das Problem des „Ammonium-hydroperoxyds“ insofern günstig, als seine Dissoziation



4bindigen Stickstoff liefern müßte, während nach Zutreffen der Hydrolyse nach der Gleichung (1) 3bindiger Stickstoff vorliegen würde. Der Unterschied zwischen 3- und 4bindigem Stickstoff äußert sich zweifach: Erstens wird die Federkraft der NO-Bindung in der Kette



und zweitens die Federkraft der N-H-Bindung verändert. So liegen die N-H-Valenzschwingungen beim 4bindigen Stickstoff wesentlich tiefer als

<sup>15)</sup> L. Brüll u. H. Sack, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59, 284 [1940]; G. S. Landsberg, Bull. Acad. Sci., USSR 1938, math.-phys. Kl. 373.

<sup>16)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 200, 1044 [1935].

<sup>17)</sup> Siehe dagegen I. B. Chacham, Russ. Journ. allgem. Chem. 18 (80), 1215 u. 1222 [1948] (zit. nach C. 1949 II, 1362).



beim 3 bindigen und übersteigen in ersterem Falle die Grenze von  $3200\text{ cm}^{-1}$  nicht, während die N-H-Valenzfrequenzen des 3 bindigen Stickstoffs im Gebiet von  $3200$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

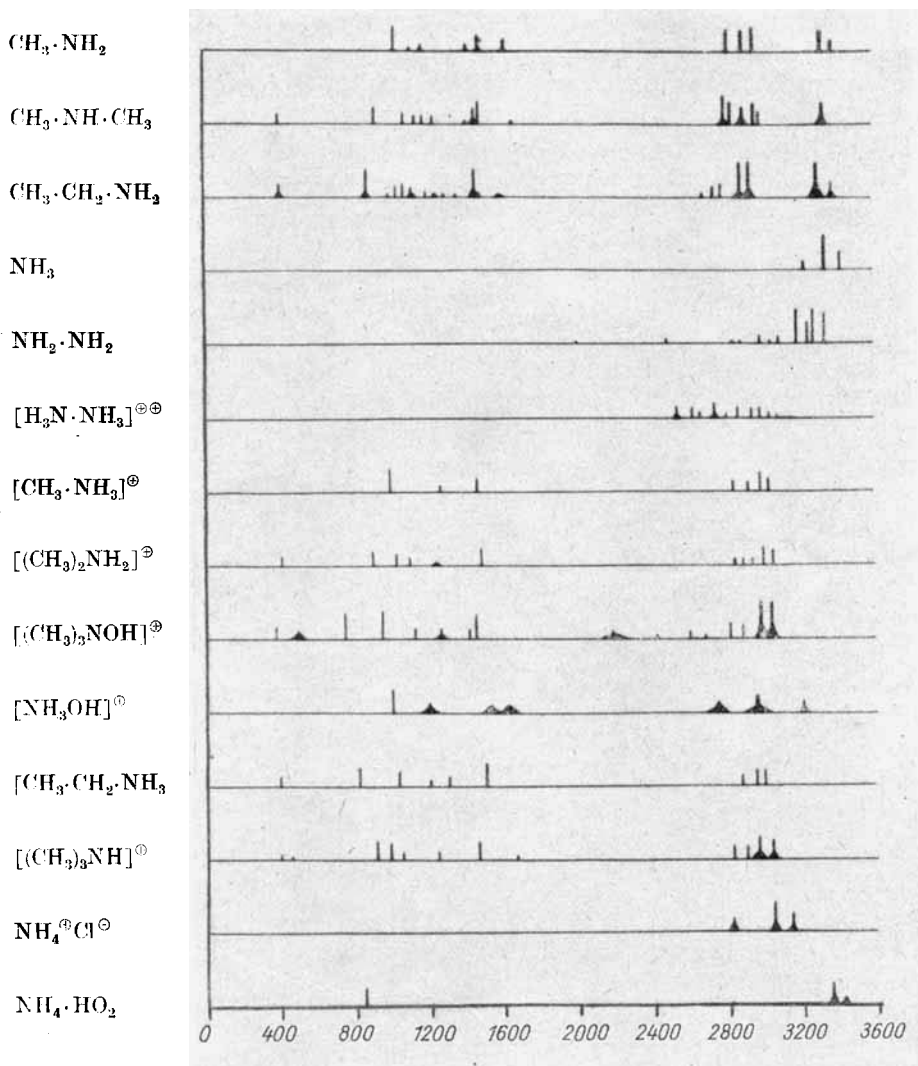
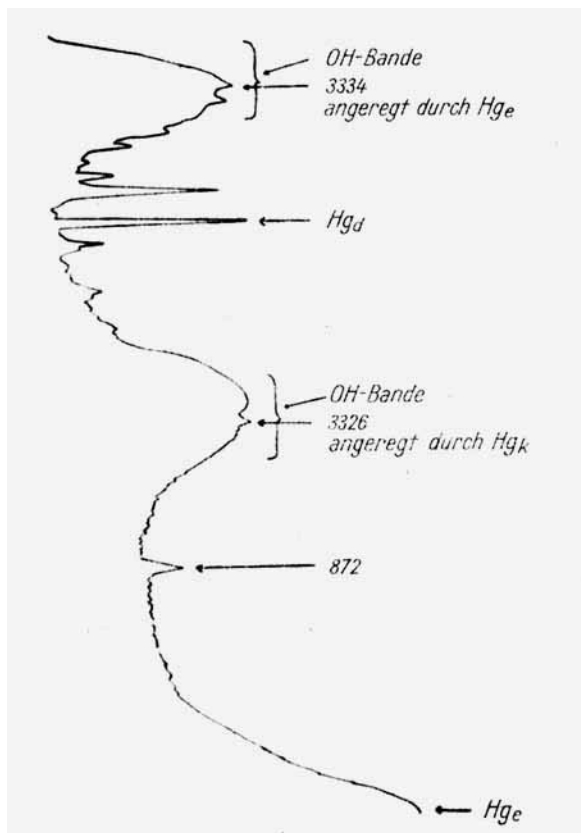


Abbildung 3. Schwingungsspektren von einigen Aminen und Ammoniumverbindungen

Nun wird hier die  $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{--O}$ -Bindung kaum beobachtet werden können, weil sie heteropolar und deshalb im Ramaneffekt inaktiv ist, so daß dieses Kriterium im vorliegenden Falle nicht herangezogen werden kann. Aus den Werten der Tafel 4 für die  $\text{NH}_3$ -Frequenzen ergeben sich aber ebenso wie aus der Zusammenstellung in Abbild. 3, daß es sich bei den ammoniakali-

schen Wasserstoffperoxyd-Lösungen nur um 3bindigen Stickstoff handeln kann. Sowohl im wäßrigen wie im wasserfreien Medium finden wir im System Ammoniak/Hydroperoxyd für die N-H-Valenzschwingungen nur Werte oberhalb 3200 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$ , während in allen Fällen (Abbild. 3), wo 4bindiger Stickstoff vorliegt, der Wert von 3200  $\text{cm}^{-1}$  nicht überschritten wird. Wie aus der Tafel 4 hervorgeht, finden wir beim Versuch Nr. 17, in Übereinstimmung mit K. W. F. Kohlrausch<sup>18)</sup>, die stärkste Frequenz 3334  $\text{cm}^{-1}$ , angeregt sowohl durch  $\text{Hg}_e$  und dann vermessen mit 3334  $\text{cm}^{-1}$  wie auch durch  $\text{Hg}_k$  und dann vermessen mit 3326  $\text{cm}^{-1}$ . Sie ist begleitet von einer erheblich schwächeren, höheren, ebenfalls in der Wasserbande liegenden Frequenz, für die wir nur ungefähre Werte zwischen 3380  $\text{cm}^{-1}$  und 3426  $\text{cm}^{-1}$  fanden.



Abbild. 4. Photogramm des Spektrums von 40-proz. „Ammonium-hydroperoxyd“

Eine niedrigere, vermutete Frequenz, auch innerhalb der Wasserbande, war auch durch die in der Abbild. 4 wiedergegebene Photometeraufnahme ebenso wie die Frequenz um etwa 4000  $\text{cm}^{-1}$  nicht deutlich zu erkennen.

<sup>18)</sup> Handbuch d. chem. Physik, S. 32.

Vergleicht man die in der Tafel 5 zusammengestellten Werte für die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoff-, der Schwefel- und der Salpetersäuren, so sieht man deutlich, daß bei all diesen Salzen Frequenzen zwischen 3136 und 3175  $\text{cm}^{-1}$  auftreten, die in unseren Lösungen auch nicht andeutungsweise vorhanden sind, was ebenfalls dafür spricht, daß eine Salzbildung, d. h. eine Überführung des wäßrig gelösten Ammoniaks in das Ammonium-Ion in erkennbarer Weise nicht stattgefunden hat.

Tafel 5. N-H-Frequenzen einiger Ammoniumsalze

Substanz	Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$		
$\text{NH}_4\text{Cl}^{19)}$ .....	3035	3160	3218
$\text{NH}_4\text{Br}^{20)}$ .....	3032	3140	—
$\text{NH}_4\text{J}^{20)}$ .....	3021	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{19, 21)}$ .....	—	3136	3229
$\text{NH}_4\text{NO}_3^{19)}$ .....	—	3175	3210

Zusammenfassend kann man also feststellen: Es besteht kein Zweifel, daß „Ammonium-hydroperoxyd“ in Lösung als  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorliegt, denn die O—O-Frequenz ist mit 872  $\text{cm}^{-1}$  praktisch unverschoben, die des freien  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die Höhe der N—H-Frequenzen spricht eindeutig für 3bindigen, ungeladenen Stickstoff, wie er im  $\text{NH}_3$  vorliegt. Das Ammoniak ist andererseits in wäßriger Lösung so wenig hydratisiert, daß Linien des  $\text{NH}_4$ -Ions nicht in Erscheinung treten. (Die von J. D'Ans und O. Wedig<sup>22)</sup> aufgefundene Salzbildung trifft also für die Schmelze wie auch für die Lösung nicht zu.

### Das Schwingungsspektrum des Tetramethylammonium-hydroperoxydes

Grundsätzlich anders liegen nun die Verhältnisse bei Mischungen von Tetramethylammonium-hydroxyd und Wasserstoffperoxyd.

Wegen der nicht allzu großen Löslichkeit des Tetramethylammonium-hydroxydes, das ja als Pentahydrat kristallisiert, und wegen seines hohen Molekulargewichtes konnten nur Lösungen mit verhältnismäßig niedrigem Hydroperoxydgehalt untersucht werden. Trotzdem war hier noch stets eine verhältnismäßig starke Gasentwicklung der Lösungen zu verzeichnen, die sicher auf katalytische Zersetzung durch geringe, analytisch nicht mehr nachweisbare Spuren Silber aus dem Herstellungsgang zurückgeführt werden muß. Es wurden Mischungen im Verhältnis  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1, 2 : 1$  und  $1 : 3$  belichtet. Die durch Auswertung der Aufnahmen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tafel 6 zusammengestellt.

Es wurde also hier, übereinstimmend mit den Mischungen von Wasserstoffperoxyd mit Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd gefunden, daß eine Frequenzerniedrigung von annähernd 30  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber dem neutralen Hydroperoxyd eintritt. Diese Verschiebung beim Neutralisieren mit Tetra-

<sup>19)</sup> I. R. Rao u. C. S. Rao, Ztschr. Physik 88, 130 [1934]; Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Ztschr. Physik 65, 316 [1930], Gmelins Handb. d. anorg. Chem. 23, 1936.

<sup>20)</sup> A. C. Menzies u. R. H. Mills, Proc. Royal. Soc. A. 142, 412 [1935].

<sup>21)</sup> L. Simons, Soc. Fenn. Comment 7, 9 [1934].

<sup>22)</sup> B. 46, 3075 [1913].

methyllumonium-hydroxyd hat denselben Charakter wie die bei Anwendung von LiOH, NaOH und KOH als Alkali: sie ist diskontinuierlich, d.h. beim Versetzen mit weniger als einem Äquivalent Alkali tritt bei derselben Aufnahme neben der ins tiefere Frequenzbereich verschobenen Linie auch die unverschobene auf.

Tafel 6. Die Abhängigkeit der Höhe der O-O-Frequenzen in Gemischen von Tetramethylammonium-hydroxyd und Wasserstoffperoxyd

$(\text{CH}_3)_4\text{NOH} : \text{H}_2\text{O}_2$	%-Gehalt $\text{H}_2\text{O}_2$	Frequenz $\text{cm}^{-1}$
1 : 1	8.5%	846
2 : 1	5.2%	847
1 : 3	21.3%	847 872

Die Verschiebung ist bei einem Äquivalent Alkali vollständig und abgeschlossen, eine Erhöhung des Alkaligehaltes hat keinerlei Änderung des spektralen Habitus mehr zur Folge. Diese beiden Tatsachen bestätigen die Annahme, daß es sich in alkalischer Lösung um einen definiert ausgebildeten Körper, das  $\text{HO}_2^\ominus$ -Ion, handelt. Für die Existenz eines  $\text{O}^{2\ominus}$ -Ions in wäßriger Lösung geben die ramanspektroskopischen Daten keinerlei Anhaltspunkte. Die Frequenzen des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$ -Ions sind innerhalb der Meßfehler die gleichen wie bei  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  und sind deshalb hier nicht nochmals aufgeführt. Man ersieht daraus, daß auch das  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{HO}_2$  vollständig dissoziiert ist und sein Spektrum sich additiv aus denen der beiden Ionen  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$  und  $\text{HO}_2^\ominus$  zusammensetzt. Daraus folgt, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur stärkeren Basen gegenüber als Säure zu fungieren vermag und die OH-Ionen-Konzentration wäßriger Ammoniak-Lösungen offenbar nicht ausreicht, aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$  Wasser abzuspalten und  $\text{NH}_3$  auch nicht nach Art der Reaktion mit starken Säuren ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ ) Ammoniumsalze zu bilden vermag, d.h. die Abgabe eines Protons von seiten des  $\text{H}_2\text{O}_2$  an  $\text{NH}_3$  zur Bildung von  $\text{NH}_4^\oplus$  nicht statthat. Die Tatsache, daß die bei den starken Alkalien LiOH, NaOH, KOH eintretende Frequenzverschiebung bei der schwachen Base  $\text{NH}_4\text{OH}$  nicht eintritt, dagegen bei dem ihm verwandten, jedoch stärker basischen  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  wieder beobachtet wird, berechtigt zu dem Schluß, daß sie ihren Grund in der Bildung von Salzen  $\text{MeHO}_2$  hat, die das  $\text{NH}_4\text{OH}$  nicht zu bilden vermag. Interessant wird die Untersuchung des von D'Ans aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  hergestellten salzartigen weißen Körpers im festen Zustand sein, womit wir beschäftigt sind.

### Beschreibung der Versuche

#### Darstellung der Ausgangsstoffe

Zur Gewinnung von hochprozentigem bzw. wasserfreiem Wasserstoffperoxyd wurde in der Weise verfahren, wie bei A. Simon und F. Fehér<sup>23)</sup> beschrieben. Zur Herstellung des Ammonium-hydroperoxyds<sup>24)</sup> wurde sorgfältig getrocknetes Bombenammoniak in Kryostatengefäßen nach A. Simon<sup>25)</sup> unter Kühlung auf  $-50$  bis  $-60^\circ$

<sup>23)</sup> Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935]; J. D'Ans u. W. Friedrich, Ztschr. anorg. Chem. **73**, 325 [1912].

<sup>24)</sup> J. D'Ans u. O. Wedig, B. **46**, 3075 [1913].

<sup>25)</sup> B. **60**, 568 [1927].

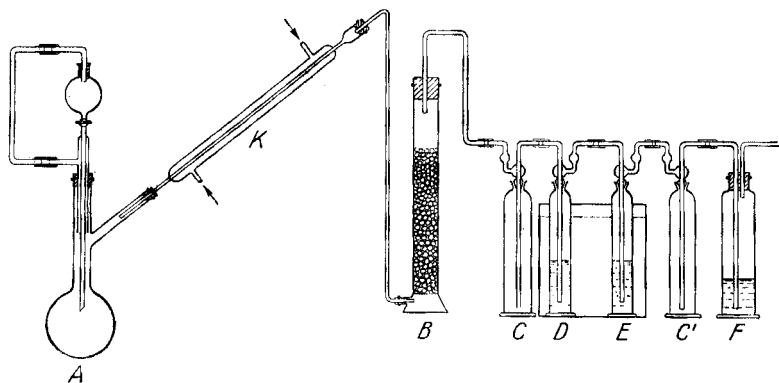
kondensiert und zur Reinigung nochmals umkondensiert. Flüssiges Ammoniak und Perhydrol wurden dann bei  $-30^{\circ}$  zusammengegeben, um die beträchtliche Gas-Entwicklung — es wird sowohl Sauerstoff wie auch Ammoniak entwickelt — zu erniedrigen. Dabei kristallisierte ein Teil fester Substanz aus; die Lösung wurde, da eine völlige Entfernung des Niederschlags durch Zentrifugieren nicht zu erreichen war, durch eine G 4-Fritte bei schwachem Unterdruck filtriert und erwies sich dann als etwa 40-proz., bez. auf „Ammonium-hydroperoxyd“.

Da bei Zimmertemperatur im alkal. Gebiet eine merkliche Zersetzung des Wasserstoffperoxyds stattfindet, wurde die Einwaage zur Analyse sofort in überschüss. Salzsäure gegeben und nun mit Natronlauge gegen Methylorange und mit Kaliumpermanganat titriert. Die nach der Filtration für die Aufnahme fertige Lösung wurde bei  $-70$  bis  $-80^{\circ}$  in einer Alkohol/Kohlensäure-Mischung eingefroren und war so bei nur sehr geringer  $H_2O_2$ -Zersetzung längere Zeit haltbar.

Für die Darstellung des Tetramethylammonium-hydroxydes nach J. Walker und J. Jonston<sup>26)</sup> aus Tetramethylammonium-chlorid und KOH ergab sich die Schwierigkeit, daß das KCl im Methanol zu  $\sim 0.5\%$  löslich ist und, da wir das Pentahydrat vermeiden wollten<sup>27)</sup>, Kaliumchlorid in der Substanz bleibt. Die Verwendung von Bromid und Jodid oder Natronlauge statt Kalilauge verbot sich wegen der größeren Löslichkeit der dann entstehenden Salze. Äthylalkohol, der an sich für die Lösung günstiger lag, lieferte beim Stehen gefärbte Zersetzungsprodukte. Wir wendeten deshalb zuerst die Darstellungsmethode nach W. Traube, E. Burmeister und B. Blaser<sup>28)</sup> an, die die freie Base durch Umsetzen des Jodids mit feuchtem Silberoxyd gewannen. Bedenklich erscheint dabei die Umsetzung mit Silberhydroxyd, da dasselbe Wasserstoffperoxyd katalytisch zersetzt. Jedoch spricht die leichte Reinigung des Tetramethylammonium-jodids für diesen zweiten Weg, für den aber auch die Vorschriften von Walker und Jonston manch wertvollen Hinweis gaben.

Als Ausgangsprodukt stand uns Trimethylammonium-hydrochlorid zur Verfügung, so daß im allgemeinen nach den Angaben von E. Schmidt<sup>29)</sup> verfahren werden konnte.

Die Abbild. 5 zeigt die Apparatur zur Überdestillation des in A mittels Natronlauge aus Trimethylamin-hydrochlorid in Freiheit gesetzten Trimethylamins. B enthält



Abbild. 5. Apparatur zur Gewinnung von Trimethylamin aus Trimethylamin-hydrochlorid und Natronlauge

Ätzkalk, D und E 85-proz. Alkohol und F Salzsäure zur Absorption des überschüss. Trimethylamins. Die Absorptionsgefäße D, E und F stehen während der Reaktion in Eis-

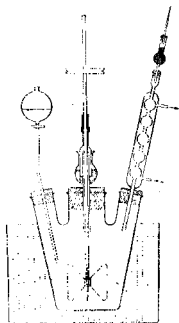
<sup>26)</sup> Journ. chem. Soc. London 87, 957 [1905].

<sup>27)</sup> U. Uhlig, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Dresden, 1944.

<sup>28)</sup> B. 60, 444 [1927].

<sup>29)</sup> A. 267, 265 [1892].

Kochsalz-Lösung. In dem 3 fach tubulierten Kolben (Abbild. 6) wird die mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte alkohol. Trimethylamin-Lösung unter ständigem Rühren mit Methyljodid aus dem Tropftrichter versetzt. Der nach kurzer Zeit breiartige Kolbeninhalt wird



Abbild. 6. Apparatur zur Darstellung von Tetramethylammoniumjodid

abgesaugt, mit wenig absol. Alkohol gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Das erhaltene Tetramethylammonium-jodid ist rein weiß. Die übliche Methode, zur Lösung dieses weißen Salzes Silbernitrat und Kalilauge zuzugeben, bei Luftabschluß zu schütteln und dann unter Stickstoff zu filtrieren, ergab ein Produkt, das nach der Analyse nach Cl. Winkler<sup>30)</sup> noch 10–12% Tetramethylammonium-carbonat enthielt<sup>31)</sup>. Wir wandelten deshalb die Methode, wie folgt beschrieben, ab:

Das künftighin verwendete Wasser war Leitfähigkeitswasser, durch das eine Woche lang Luft gesaugt wurde, die durch Wasser, konz. Schwefelsäure gewaschen und dann durch ein Natronkalkaggregat vollständig von Kohlensäure befreit worden war. Die Kalilauge wurde ebenfalls nach J. M. Kolthoff<sup>32)</sup> vollständig CO<sub>2</sub>-frei hergestellt. In einem Kolben A (s. Abbild. 7) wird ein bis fast auf den Boden der Flaschen reichendes Filterplättchen geführt; das Glasrohr ist rechtwinklig abgelenkt und trägt am Ende einen Schliffkegel, der mit Schliffkappe verschlossen ist. Durch den Tropftrichter wird Silbernitrat unter Erwärmen des Kolbens A rasch zugegeben und gründlich durchgeschüttelt, während das dritte kurze rechtwinklige abgelenkte Glasrohr mit dem Natronkalkaggregat in Verbindung steht. Nach Zusatz von einigen ccm Äther zur Klärung des Flascheninhaltes und nach mehrstündigem Stehen wird an Stelle der Schliffkappe die Verbindung mit der Saugflasche S hergestellt. Bei schwachem Unterdruck wird die über dem Silberhydroxyd-Niederschlag stehende Flüssigkeit abgesaugt, durch den Tropftrichter Waschwasser zugegeben, gut umgeschüttelt und erneut abgesaugt; der Vorgang wird so lange fortgesetzt, bis sich kein Silberhydroxyd mehr durch Trübung in den Lösungen bemerkbar macht und die Nitratreaktion gegen Diphenylamin negativ geworden ist.

Für die folgende Umsetzung mit Tetramethylammonium-jodid wurde Methanol verwendet, weil die Löslichkeit von Silberhydroxyd in Methanol bedeutend geringer ist als in Wasser. Es kam nur Methanol, das nach H. Dubowitz<sup>33)</sup> gereinigt war, zur Verwendung. 200 ccm davon wurden mit 40 g Tetramethylammonium-jodid zu dem silbercarbonatfreien Silberhydroxyd gegeben und 2 Stdn. geschüttelt. Nach dem Absitzen wurde die Tetramethylammonium-hydroxyd-Lösung durch die schon zum Auswaschen des Silberhydroxyd-Niederschlags benutzte Filterplatte in einem Schliffkolben (Abbild. 7, III) abgesaugt. In den Schliffkolben wird eine Capillare (Abbild. 7, IV) und unter Zugabe von 50 ccm Wasser i. Vak. bei einer Wasserbadtemperatur von 35° eingeeengt. Das rechtwinklig abgelenkte Capillarrohr steht wieder in Verbindung mit dem Natronkalkaggregat. Die Temperatur von 35° darf man nicht wesentlich überschreiten, da sonst Zersetzung in Methylalkohol und Trimethylamin eintritt. Der aus Silberjodid und überschüss. Silberhydroxyd bestehende Niederschlag wird mehrmals mit Methylalkohol gewaschen und unter Wasserzusatz mit dem schon eingeeengten Hauptfiltrat zum weiteren Einengen vereinigt. Dabei scheidet sich stets noch Silberhydroxyd ab. Das Einengen hat den Hauptzweck, das größtenteils kolloide Silberhydroxyd unlöslich zu machen, und wird fortgesetzt, bis das Pentahydrat der Base auszukristallisieren beginnt. Um das Tetramethylammonium-hydroxyd von den letzten Silberspuren zu befreien, mußte man es durch ein Membranfilter filtrieren (s. Abbild. 8).

<sup>30)</sup> Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 485.

<sup>31)</sup> W. Traube u. F. Kuhbier, B. 62, 815 [1929].

<sup>32)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 61, 48 [1922].

<sup>33)</sup> Chem.-Ztg. 46, 654 [1922].

Zu diesem Zwecke führt von dem an das Natronkalkaggregat angeschlossenen Destillierkolben B ein Überleitungsrohr A zur eigentlichen Membranfilter-Apparatur. D ist die Siebplatte, auf die die Membran aufgelegt wird. Das Überleitungsrohr A ist zur Spitze ausgezogen und endet kurz oberhalb D. Das nach der Membran-Filtration von

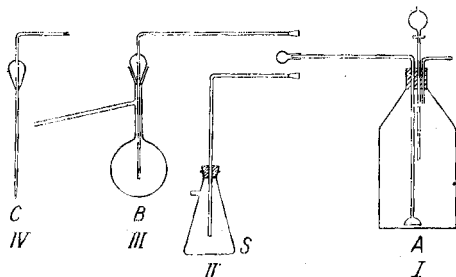


Abb. 7.

Apparaturen zur Umsetzung von Tetramethylammonium-jodid zu Tetramethylammonium-hydroxyd

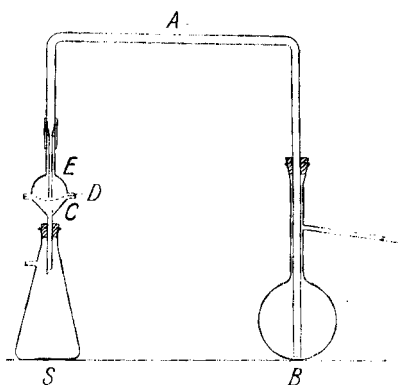


Abb. 8. Membranfilter-Apparatur zur Reinigung von Tetramethylammonium-hydroxyd

den letzten Silberhydroxyd-Spuren befreite, leider schwach gelblich gefärbte Filtrat wird mit Aktivkohle Merck p.a. eine Zeitlang geschüttelt und dann durch eine G4-Fritte filtriert. Die Lösung wird eingengt, nochmals filtriert und erweist sich nun als farblos, klar und kohlensäurefrei. Die Prüfung dieser Lösung auf Silber<sup>+</sup>, Chlor<sup>-</sup> und Jod<sup>-</sup>-Ionen verlief negativ, dagegen war eine Spur Nitrat nachweisbar. Auf das angewandte Tetramethylammonium-jodid war die Ausbeute an Tetramethylammonium-hydroxyd 80% der Theorie.

Auch hier wurden, wie beim Ammonium-hydroperoxyd, äquimolare Mengen nach vorangehender Unterkühlung zusammengegeben. Es gelangten Lösungen mit einem Verhältnis von Base: Wasserstoffperoxyd 1:1, 1:1/2 und 1:3 zur Belichtung. Sie waren, bez. auf das Salz, ebenfalls etwa 40-proz., aber durch den bedeutend geringeren Gehalt des Salzes an Wasserstoffperoxyd lagen für die Aufnahmen andere Verhältnisse vor.

#### Apparaturen zur Aufnahme und Auswertung der Ramanspektren

Die Aufnahmeapparatur bestand aus dem großen GH-Spektrographen der Firma Steinheil, München, mit dem Kollimator-Öffnungsverhältnis 65/650 und mit dem Kameraobjektiv der Lichtstärke 65/250 und aus der von der Firma Zeiss, Jena, gelieferten Ramankammer. Zur Anregung mit  $Hg_e = 4358 \text{ \AA}$  wurde das Blaufilter C der Firma Zeiss, Jena, verwendet. Die Belichtungszeiten betrugen für die alkal. Hydroperoxyd-Lösungen 15–120 Min., für die Tetramethylammonium-hydroxyd-Lösungen bis zu 42 Stunden. Das Ausmessen der Spektren erfolgte mit einem kleinen Abbé-Komparator bzw. mit einem Spektrenprojektor<sup>34)</sup>. Die Photometerkurven wurden mit dem kleinen lichtelektrischen Registrierphotometer aufgenommen. Die Platten wurden meist durch Hg-Dampf nach E. von Angerer<sup>35)</sup>, sowie F. Dersch und H. Dürr<sup>36)</sup> sensibilisiert. Die Platten waren Isopanporät 20/10<sup>6</sup> DIN und Isochrom 18/10<sup>6</sup> DIN, sowie Fluorapidplatten.

<sup>34)</sup> A. Simon u. F. Feher, Ztschr. anorg. Chem. 230, 308 [1937].

<sup>35)</sup> Wiss. Photographie, Akad. Verlags-Ges., Leipzig, 1939, S. 98.

<sup>36)</sup> Veröff. Agfa 5, 150 [1937].

Zur Darstellung der tetramethylammonium-alkalischen Wasserstoffperoxyd-Lösungen wurden äquivalente molekulare Mengen nach vorangehender Unterkühlung zusammen gegeben. Es gelangten Lösungen mit einem Verhältnis von Base : Wasserstoffperoxyd 1 : 1, 1 : 1/2 und 1 : 3 zur Belichtung. Sie waren, bezogen auf das Salz, ebenfalls etwa 40-prozentig.

---

---

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Ellmer, Freiburg i. Br.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: Anton Burger, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage),  
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1952 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgend ein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. Preis jährlich DM 90.—; Einzelheft DM 8.—. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.