

**Oxydation des 2-Methoxy-*p*-amidophenols.**

0.5 g salzsaures Salz wurden in 4 ccm Wasser gelöst und in eine Lösung von 1.8 g Kaliumbichromat in 46 g Wasser und 4 g concentrirter Schwefelsäure langsam niedertropfen gelassen. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit eine halbe Stunde gestanden hatte, wurde ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es blieb eine grüngelbe Krystallmasse, die beim vorsichtigen Sublimiren schöne, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 140° lieferte. Dieselben erwiesen sich in allen Eigenschaften als identisch mit Methoxychinon. Ausser dem Schmelzpunkt, wurden die Löslichkeiten und die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure verglichen. Beim Erhitzen seiner Eisessiglösung mit Anilin entstehen Chinonanilide, kurz es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass hier Methoxychinon vorliegt.

**239. G. P. Drossbach:****Ueber ultraviolette Absorptionsspectren.**

(Eingegangen am 12. April 1902.)

Die Fortsetzung meiner Mittheilung über ultraviolette Absorptionserscheinungen hat eine Verzögerung erfahren, weil ich es für wünschenswerth hielt, das gesammte Material nochmals durchzuarbeiten, einerseits um die gegenüber älteren Beobachtungen bestehenden Differenzen aufzuklären, andererseits weil selbst ganz unbedeutende Verunreinigungen die Erscheinungen stören können. Werden z. B. die nach dem Oxydverfahren gewonnenen basischen Nitratfractionen durch Alkalilauge zersetzt und danu in Chloride verwandelt, so kann es trotz grösster Sorgfalt vorkommen, dass hinreichende Mengen Nitrat unzersetzt bleiben; sodass die kräftige Absorption des Nitrates das Hauptspectrum überdeckt. Die Chloridlösungen wurden daher stets aus stark geblühten Oxyden hergestellt.

Als weiteres Beispiel nehme ich den als Lösungsmittel wichtigen Alkohol, welcher in der reinsten Handelsform die kurzen Wellen stark absorbirt, während ein von Kahlbaum bezogener, von höheren Homologen vollständig freier Aethylalkohol sich als optisch farblos erwies. Ich habe eine grosse Zahl chemischer Verbindungen auf ihr Absorptionsvermögen geprüft, gebe jedoch hier nur die für den Chemiker interessanten Resultate wieder.

Die Versuchsbedingungen waren die früher<sup>1)</sup> angegebenen. Lediglich der Vollständigkeit wegen ergänze ich meine Angaben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 91 [1902].

auch in Bezug auf die chemisch bekannteren Elemente und einige organische Körper.

Wasserstoffsperoxyd 320; Natriumtetraborat 240; Natriumphosphat 244; Natriumthiosulfat 293; Kaliumnitrit 412; Kaliumsulfocyanat 273; Kaliumpermanganat 359; Strontiumchlorid 244 (allmählich); Cadmiumsulfat 340 (allmählich, 273 vollständig); Zinnchlorür 340; Ceriumchlorid 340; Ceriammoniumnitrat = undurchlässig; Yttriumchlorid 279 (277); Didymchlorid 298; Neodymchlorid 246; Praseodymchlorid 298; Samariumchlorid (270); Erbiumchlorid 298; Ytterbiumchlorid 298?; Lanthanchlorid 262; Thoriumchlorid ab 278; Methylalkohol = farblos; Chloroform 290; Aethylalkohol = farblos; Aethylbromid 290; Propylalkohol 290; Aceton 338; Isobutylalkohol 335; Amylalkohol 332; Glycerin 275 allmählich bis 250; Allylalkohol ab 310 allmählich; Benzol 290; Toluol ab 288 allmählich; Xylol ab 310 allmählich;  $\mu$ -Xylol ab 307 allmählich; Mesitylen ab 336 allmählich.

Vorstehende Zahlen gelten im Allgemeinen für relativ concentrirte Lösungen und kurze Belichtung (die organischen Substanzen waren unverdünnt), doch können beide Factoren erheblich schwanken, ohne dass das Resultat beeinflusst wird. Die starke Absorption der Nitate macht sich z. B. auch in  $\frac{1}{2}$ -procentigen Lösungen und bei minutenlanger Belichtung bemerkbar. In der Regel bricht das Spectrum gegen das kurzwellige Ende steil ab. Die Uebergangszone ist meist nur 5—10  $\mu\mu$  breit, das heisst, bei der angewandten Dispersion und einer Länge des Spectrums von 200—400  $\mu\mu$  = 8 cm ungefähr 1 mm. In jenen Fällen, wo der Uebergang allmählich erfolgt, kann man vielleicht auf eine Verunreinigung schliessen, oder das Spectrum bricht erst bei den kürzesten Wellen ab, sodass die Absorption durch die Gelatine die Erscheinung stört.

Wendet man verdünnte Lösungen an und belichtet relativ lange, so erhält man charakteristische Absorptionsbänder. (Die Didym- und Erbium-Componenten zeigen diese Erscheinung auch in concentrirten Lösungen.) Kaliumpermanganat z. B., dessen Spectrum bei 359  $\mu\mu$  steil abfällt, zeigt in starker Verdünnung ein breites Absorptionsband von 359—279 und lässt von da ab die kurzwelligen Strahlen bis 254  $\mu\mu$  wieder durch. Praktischen Werth haben diese Erscheinungen natürlich nur für die seltenen Erden, da hier andere Hilfsmittel versagen.

Die Absorptionsspectren sind in letzter Zeit von F. M. Exner untersucht worden. (»Ueber die Absorptionsspectren der seltenen Erden im sichtbaren und ultravioletten Theile des Spectrums«. Wiener Acad. Berichte CVIII, November 1899. Auch als Sonderabdruck erschienen.)

Exner findet, dass seine Resultate mit denen älterer Arbeiten nicht übereinstimmen und glaubt die Ursache in der grösseren Reinheit seiner Präparate suchen zu müssen. Nach meinem Dafürhalten ist das Gegentheil der Fall. Zum Theile waren die von Exner verwendeten Präparate sicher sehr unrein, zum Theile stellten sie

überhaupt nicht das dar, was der Name besagt. Exner stellte die Präparate nicht selbst her. Ein von Cleve erhaltenes Erbium- und auch ein Praseodym-Präparat waren jedenfalls rein.

Andererseits stellte sich Exner Lösungen von Erbium- und Yttrium-metallicum Merck her, ein gewagtes Experiment, so lange die Metallurgie der seltenen Erden noch nicht auf höherer Stufe steht. Das Erbiomspectrum zeigte daher stark die Didymbanden bei »D«-Sonne. Da Didym bei der Trennung stets vor dem Yttrium entfernt wird, muss das Präparat alles Yttrium des Rohmaterials enthalten haben, bestand sonach wesentlich aus Yttrium. Die Yttriumchloridlösung ergab nach Exner eine grosse Zahl von Absorptionsstreifen, die dem Erbium und Didym angehören. Yttrium ist doch gerade durch die Farblosigkeit seiner Salze und das Fehlen jedes Absorptionsspectrums im sichtbaren Theile charakterisirt. Diese Farblosigkeit gehört zur Definition dieses Elementes. Das Samarium zeigte nach Exner im sichtbaren Theile überhaupt keine Absorption, während dieses Element durch ein ganz charakteristisches Absorptionsspectrum ausgezeichnet ist. Das fragliche Präparat enthielt sonach keine Spur Samarium. Das Absorptionsspectrum einer »ziemlich concentrirten« Ceriammoniumnitratlösung konnte Exner bis  $223 \mu\mu$  verfolgen, während die tief rothgelbe Lösung dieses Salzes alle chemisch wirksamen Strahlen thatsächlich absorbirt. Was Exner unter diesem Namen in der Hand hatte, lässt sich nicht vermuthen. Insofern Exner Nitrate verwendete, musste die stark absorbirende Wirkung der Salpetersäure störend wirken. Bei meinen Versuchen verwendete ich nur Chloride.

Während zur Constatirung der Durchlässigkeit bei hohen Concentrationen und kurzer Belichtung das durch Eisen und Eisenlegierungen hervorgerufene Linienspectrum genügte, konnte nach vielfachen Versuchen behufs Feststellung von Absorptionsbanden von der Benutzung eines continuirlichen Spectrums nicht abgesehen werden. Am weitesten reicht wohl das Anodenkohlenspectrum, leider auch nicht weit über  $290 \mu\mu$  hinaus. Das Auslöschen der Linien ist eine viel zu unsichere Erscheinung. Schwächung kräftiger Linien tritt auch ohne das Vorhandensein eines absorbirenden Mediums auf, schwache Linien können ohne ein solches fehlen. Jedenfalls ist das Resultat stets ein unsicheres. Deshalb begnügte ich mich mit der durch das Kohlenbogenlicht gegebenen Grenze. Welche Hilfsmittel Exner benutzte, um das Spectrum soviel weiter zu verfolgen, ist mir nicht bekannt. Exner benutzte nicht die Photographie, sondern einen Fluorescenzschirm, auf welchem er das Spectrum mit Hilfe eines Rowland'schen Concavgitters von  $4.52 \text{ m}$  Radius projicirte. Dies ist eine für Absorptionsspectren geradezu ungeheure Dispersion.

Für die Untersuchung der Absorptionsbanden dienten mir Chloridlösungen von 10 pCt. Oxydgehalt, ein Quarzdoppelpisma von 30 mm Kante unter Beibehaltung von Fluoritlinsen, da diese bessere Bilder ergeben als Quarzlinsen. Exponirt wurde 5 Minuten.

Die Lage des Intensitätsmaximums stimmt auf den Spectrogrammen nicht immer mit dem direct beobachteten überein. Bei breiten Banden habe ich deren Ausdehnung, bei schmäleren nur die Lage des Maximums angegeben. Die spectrographisch nicht darstellbaren Streifen im Roth sind weggelassen.

Die Erden habe ich aus Monazit, Euxenit, Samarskit, Xenotim und Aeschinit hergestellt. Auf den Platten war weder in Bezug auf die Lage noch Intensität der Banden ein Unterschied zu erkennen. Die Resultate sind:

Thorium keine Banden; Cerium keine Banden.

Neodym: 588—566 (532), 527—519, 516, 510—503, 478, 471, (463), (434), 427.5, 359, 356, 351, 337—328, 300; ab 246 continuirliche Absorption.

Praseodym: 602—578, 488—478, 476—460, 456—438.

Samarium: (499), 486—475, 470—462, 420—413, (407), 403, 377, 365, 349, 347, 336—328—318; ab 264 continuirliche Absorption.

Erbium: 540, 536 (529), 526—518, 496—492, 490—485, (476), 460—449, 423—417, 383, 369, 355, 330, 294; ab 286 continuirliche Absorption.

Lanthan, Yttrium und Ytterbium zeigten weder im sichtbaren noch ultravioletten Theile Absorptionsbanden<sup>1)</sup>.

Im Spectrum des Erbiums sind begreiflich auch die Banden seiner hypothetischen Componenten enthalten. Die Messungen sind selbstredend nur im Rahmen der angewandten Dispersion genau, daher für den sichtbaren Theil, wo nahe bei einander liegende Banden nothwendig zusammenfließen, nur der Vollständigkeit wegen mit angeführt.

Vorstehende Zahlen zeigen, dass die ultravioletten Absorptionsbanden sich vorzüglich zur Unterscheidung und zum Nachweise der sogen. Erbiumelemente neben den Didymbestandtheilen eignen. Sind nur kleine Mengen Erbium im Didym enthalten, so müssen stark concentrirte Lösungen angewendet werden, um das Erstere sichtbar zu machen. Hierbei werden im sichtbaren Spectrum die schwachen Erbiumstreifen von den verbreiterten Didymbanden meist überdeckt. Dieser Uebelstand fällt im Ultraviolet fort, da die Absorptionsbanden meist in grösserer relativer Entfernung liegen. Für die Unterscheidung der farblosen Elemente der Gruppe käme nur die relative Länge der Spectren in Frage, wenn nicht mit neuartigen Hilfsmitteln das äusserste Ultraviolet für diesen Zweck erschlossen werden kann. Bromirte Silberplatten, bei denen jedes absorbirende Medium ausgeschlossen ist, dürften hierbei die besten Dienste leisten; leider fehlte es mir an einer geeigneten Lichtquelle.

<sup>1)</sup> Die Klammerausdrücke bedeuten sehr undeutliche Banden.