

Le produit est finalement purifié par deux cristallisations dans l'alcool. Belles et longues aiguilles jaunes fondant à 150,5°. Dans l'acide chlorhydrique concentré à froid, le composé se dissout avec assez de peine; l'eau le reprécipite inchangé.

19,89 mgr. subst. ont donné 46,67 mgr. CO₂ et 8,28 mgr. H₂O

15,15 mgr. subst. ont donné 2,03 cm³ N₂ (22°, 719 mm)

C₁₅H₁₃O₃N₃ (283,28) Calculé C 63,59 H 4,63 N 14,83%

Trouvé „ 64,03 „ 4,66 „ 14,67%

2-Méthyl-5-nitro-4'-diméthylamino-azobenzène (XVd).

A la solution chlorhydrique diazotée de 15,2 gr. (0,1 mol) de 2-amino-4-nitro-toluène, on ajoute à froid une solution de 12,1 gr. de diméthylaniline dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 10%. On laisse reposer une heure, ajoute, par petites portions, 100 gr. d'acétate de sodium cristallisé, puis, deux heures plus tard, neutralise complètement par adjonction de carbonate de sodium. Le précipité, lavé à l'eau et séché, est finalement cristallisé dans le benzène, l'acide acétique glacial et l'acétone. Rendement: 17 gr.

Beaux bâtonnets brillants de couleur rouge, fondant à 173°, très peu solubles dans l'alcool.

0,2326 gr. subst. ont donné 42,4 cm³ N₂ (20°, 702 mm)

C₁₅H₁₆O₂N₄ (284,31) Calculé N 19,71; trouvé N 19,62%

Si l'on chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 32 heures la solution de 2,84 gr. (0,01 mol) de ce produit dans 1500 cm³ d'alcool en présence de 1,1 gr. de carbonate de sodium anhydre et de 6,6 gr. (0,06 mol) de nitrosobenzène ajoutés en 10 portions, on obtient, après refroidissement, 2,1 gr. de l'azoïque de départ. Des eaux-mères on tire, par concentration, encore 0,25 gr. de ce même produit, puis, par extraction au benzène et chromatographie sur l'oxyde d'aluminium, 5 gr. d'azoxybenzène fondant à 35° et quelques mgr. d'un produit cristallisant dans l'acide acétique glacial en prismes irréguliers orangés fondant à 198—200° (non corr.). Il se peut que ce soit là le dérivé indazolique que l'on pouvait attendre; la minime quantité obtenue n'a permis ni purification ni analyse.

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

106. Beitrag zur Emissionsspektralanalyse von Molekeldämpfen

von M. Handelsmann.

(10. V. 46.)

1. Ziel und Methode der Untersuchung.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt den Zweck, zu prüfen, ob und inwieweit sich Molekeln auf Grund geeigneter Emissionsbandenspektren quantitativ nachweisen lassen. Es soll versucht werden, auf diesem Wege eine untere Grenze für die Nachweisbarkeit bestimmter Molekeln anzugeben. Zu diesem Zweck eignet sich naturgemäss vor allem eine elektrische Entladung im Geisslerrohr, da hier die Möglichkeit besteht, die minimalen

Drucke, bei denen gewisse charakteristische Molekelspektren noch auftreten, zu ermitteln. Um eine Reaktion oder Adsorption an den Metallelektroden zu vermeiden, wird man zweckmässigerweise Aussenelektroden verwenden, die bei geeigneter elektrischer Hochfrequenzerregung noch ziemlich lichtstarke Entladungen hervorzurufen gestatten. Fast alle in der Flamme, im Lichtbogen oder in der Geisslerentladung auftretenden Bandenspektren gehören zweiatomigen Molekeln oder Radikalen an. So genügen Spuren von organischen Dämpfen (Hahnfett) oder von Feuchtigkeit, um die Bandenspektren CN, C₂, CO, OH u. a. hervorzurufen. Es schien uns aber nicht ratsam, eine Methode der quantitativen Spektralanalyse gerade mit Hilfe dieser und ähnlicher Banden auszuarbeiten, die als „Verunreinigungsbanden“ ausserordentlich leicht auftreten und sich oft kaum vermeiden lassen. Daher haben wir eine emissionsspektroskopische Untersuchung mit Dämpfen begonnen, die bei Zimmertemperatur einen unmessbar kleinen Dampfdruck besitzen.

Von diesem Gesichtspunkte geleitet, haben wir die vorliegende Untersuchung mit den Halogeniden von Cadmium, Zink und Quecksilber begonnen. Diese Salze lassen sich ohne merkliche thermische Zersetzung leicht verdampfen, und ihre Dampfdrucke sind fast durchwegs genügend genau bekannt. Ausserdem ist bekannt, dass die Halogenide dieser Metallgruppe charakteristische Bandenspektren besitzen¹⁾, die sich in einer Geisslerentladung ohne weiteres anregen lassen und die dem zweiatomigen Radikal MeX angehören (nicht der dreiatomigen Molekel MeX₂, wie ursprünglich vermutet worden ist).

Im Gegensatz zur quantitativen Absorptionsspektroskopie eignet sich die quantitative Emissionsspektroskopie nicht als Absolutmethode. Die quantitative Ermittlung der Menge einer Substanz auf Grund ihres Emissionsspektrums kann nur relativ zu einem geeichten Normalspektrum derselben Substanz erfolgen. Die Herstellung solcher Eichspektren bildet ein Hauptproblem der Emissionsspektralanalyse. In unserem Falle hat sich die Hoffnung, reproduzierbare Eichspektren mittels genau eingewogenen Substanzmengen erhalten zu können, nicht befriedigend erfüllt, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird. Wir sind daher dazu übergegangen, ein Emissionsspektrum unter möglichst konstanten elektrischen und optischen Arbeitsbedingungen in Abhängigkeit vom Sättigungsdruck der untersuchten Substanz zu photographieren, und haben auf diesem Wege eine verhältnismässig gut definierte untere Grenze für das Auftreten eines Bandenspektrums festlegen können.

¹⁾ K. Wieland, Helv. phys. acta **2**, 46 (1929).

2. Experimentelle Anordnung.

Die experimentelle Anordnung zur Anregung der Emissionsspektren in einer Geisslerentladung geht aus folgender Figur hervor:

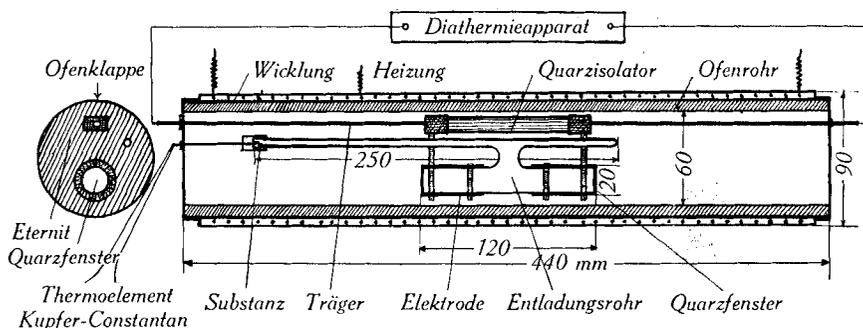


Fig. 1.

Elektrische Entladung in einem geheizten Geisslerrohr.

Das aus Quarz gefertigte und mit planen Fenstern versehene Entladungsrohr trug Aussen Elektroden aus rostfreiem Stahl oder aus Nickelblech und liess sich im elektrischen Ofen in genau reproduzierbarer Lage befestigen. Die Zuführungen für die Hochfrequenzentladung, die von einem handelsüblichen Diathermieapparat der Firma *Siemens & Halske* gespeist wurde, dienten gleichzeitig als Träger des Quarzrohres. Die elektrische Ofenheizung liess sich derart reglieren, dass ein Kondensieren der Substanz an den Quarzfenstern des Entladungsrohres nicht auftrat. Die für den Sättigungsdruck massgebende Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement ermittelt, dessen Spitze in einer Vertiefung des Ansatzrohres lag und ausserdem, zur Vermeidung lokaler Temperaturschwankungen, von einem kleinen Kupferzylinder umgeben war. Die kalte Lötstelle wurde immer auf 0°C gehalten.

Für die untersuchten Substanzen standen uns reinste Reagenzien der Firma *Merck* bzw. *Schering-Kahlbaum* zur Verfügung. Die Substanz wurde nach mehrmaligem Umdestillieren im Hochvakuum direkt in das vorher gut ausgeglühte Entladungsgefäss hineinsublimiert. Trotzdem liess sich das Auftreten von Fremdspektren, meist OH- und N_2 -Bandenspektren, im kalten Entladungsrohr selten vermeiden. Dieser Umstand bedeutete indessen keine nennenswerte Störung, da diese „Verunreinigungsspektren“ mit steigender Temperatur allmählich verschwinden und den gesuchten charakteristischen Spektren der Salzdämpfe Platz machen.

Die Spektralaufnahmen wurden grösstenteils mit einem *Hülger'schen* Quarzspektrographen mittlerer Grösse (Modell E 2), teilweise auch mit einem Glasspektrographen der Firma *Halle* ausgeführt. Die Expositionszeiten variieren zwischen 2 bis 10 Minuten.

Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass bei stufenweise steigender Temperatur laufend Emissionsaufnahmen gemacht wurden, um die minimale Temperatur bzw. den entsprechenden minimalen Sättigungsdruck zu ermitteln, bei dem das charakteristische Bandenspektrum des untersuchten Salzdampfes zum erstenmal deutlich in Erscheinung trat. Auf der gleichen Platte wurde jeweils eine Serie von Aufnahmen bei fallender und steigender Temperatur gemacht, wobei selbstverständlich die Temperatur bei einer bestimmten Aufnahme konstant gehalten wurde. Auf diese Weise liess sich das Temperaturintervall des Sättigungsdruckes, innerhalb dessen die charakteristischen Banden zum erstenmal auftraten, auf etwa ± 3 Grad angeben.

3. Ergebnisse.

A. Versuche mit eingewogener Substanzmenge.

Wie eingangs erwähnt, wurde zunächst versucht, mittels genau eingewogener Substanzmenge Standardspektren für Vergleichszwecke zu erhalten, um bei Kenntnis des Volumens des Entladungsrohres die untere Grenze der Nachweisbarkeit eines Spektrums möglichst genau festlegen zu können. So haben wir insbesondere mit Sublimat (HgCl_2) eine Serie von Aufnahmen bei immer kleineren Abwägungen gemacht, bis das HgCl -Spektrum nicht mehr auftrat.

Dabei zeigte sich aber bei einer Einfüllung von 0,05 mg HgCl_2 in einem 18 cm³ grossen Entladungsrohr, dass bei den ersten Aufnahmen noch Andeutungen der charakteristischen HgCl -Banden zu sehen waren, bei einer späteren Aufnahme aber nicht mehr. Dies ist offenbar infolge eines „clean up“-Effektes erfolgt, wie das in Gasentladungen bei kleinen Drucken häufig beobachtet wird. Bei einer etwas grösseren Einwägung von ungefähr 0,06 mg HgCl_2 (entsprechend einem auf 0° C reduzierten Druck von 0,2 mm) traten die HgCl -Banden bereits deutlich hervor, ohne später wieder zu verschwinden. Ähnliche Feststellungen konnten wir auch bei anderen der untersuchten Salze machen. Versuche, das Auftreten des „clean up“-Effektes mittels Fremdgaszusatz zu vermeiden, haben sich als zwecklos erwiesen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass man durch Abwägungen nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die untere Grenze, bei welcher die typischen Molekelspektren eines bestimmten Salzes auftreten, erhalten kann.

B. Versuche mit Sättigungsdruck.

Für die endgültige Untersuchung sind wir schliesslich dazu übergegangen, die Emissionsspektren verschiedener Salzdämpfe in Abhängigkeit von ihrem Sättigungsdruck zu untersuchen. Dies sei an einem Beispiel erläutert (vgl. Fig. 2).

Hier wurde das Emissionsspektrum von Quecksilber(II)-jodid bei gleichbleibenden Entladungsbedingungen in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur bzw. vom entsprechenden Sättigungsdruck aufgenommen. Wir stellen dabei fest, dass bei niederen Temperaturen (unterhalb 90° C) ausser Atomlinien nur die Bandenspektren von N_2 und OH auftreten, während das bei λ 4400 Å liegende Intensitätsmaximum des langwelligen Bandenspektrums von HgJ schwach zum erstenmal bei der Sättigungstemperatur von 90° C, deutlich bei 100° C auftritt. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität dieses Spektrums zu, wobei weitere Banden im ultravioletten und langwelligen Spektralbereich erscheinen, bis bei zu hoher Sättigungstemperatur (in diesem Falle bei 180° C entsprechend einem Sättigungsdruck von rund 3 mm) schliesslich die Entladung abbricht.

Auf diese Weise haben wir die hier vorliegenden 9 Halogenide spektroskopisch untersucht. Alle diese Salzdämpfe besitzen, ähnlich wie HgJ_2 , ausgedehnte Banden im sichtbaren Spektralgebiet, die für unsere Untersuchung benutzt worden sind. In folgender Tabelle findet sich das Ergebnis unserer Untersuchung zusammengestellt.

Tabelle.

Salz	Sättigungs- temperatur t_s	Sättigungsdruck p_s in mm	Nulldruck p_0 in mm
HgCl ₂	(70° C) 80° C	(0,011) 0,023	(0,008) 0,015
HgBr ₂	(75° C) 85° C	(0,013) 0,031	(0,009) 0,021
HgJ ₂	(90° C) 100° C	(0,011) 0,024	(0,008) 0,016
CdCl ₂	(420° C) 440° C	(0,005) 0,011	(0,002) 0,004
CdBr ₂	(390° C) 410° C	(0,009) 0,023	(0,004) 0,008
CdJ ₂	(300° C) 320° C	(0,005) 0,012	(0,002) 0,005
ZnCl ₂	(280° C) 300° C	(0,0015) 0,004	(0,0009) 0,002
ZnBr ₂	(290° C) 310° C	(0,008) 0,002	(0,004) 0,008
ZnJ ₂	(240° C) 260° C	(0,002) 0,006	(0,001) 0,003

Die Nulldrucke bedeuten die auf 0° C reduzierten Sättigungsdrucke unter Berücksichtigung einer mittleren, zwischen Rohransatz (mit Substanz) und Mitte des Entladungsrohres bestehenden Temperaturdifferenz von 30°.

In dieser Tabelle sind für die untere Grenze der Nachweisbarkeit eines Salzes jeweils 2 Sättigungstemperaturen bzw. Sättigungsdrucke angegeben worden. Beim tieferen (eingeklammerten) Wert tritt das betreffende Spektrum erst andeutungsweise, beim oberen dagegen deutlich in Erscheinung.

Wir ersehen aus diesen Resultaten, dass die minimalen (auf 0° C reduzierten) Sättigungsdrucke, bei denen die untersuchten Salzdämpfe sich spektroskopisch noch sicher nachweisen lassen, zwischen 0,02 und 0,002 mm schwanken und bei den Quecksilbersalzen höher liegen als bei den Cadmium- und Zinksalzen. Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass die Dampfdrucke der Cadmium- und Zinkhalogenide, die nur von *Niwa*¹⁾ mit einer Strömungsmethode ermittelt worden sind, nicht denselben Grad an Zuverlässigkeit besitzen wie die der Quecksilberhalogenide, die mehrfach gemessen worden sind²⁾.

Der minimale Sättigungsdruck für die emissionsspektrographische Nachweisbarkeit der hier untersuchten Salzdämpfe beträgt also im Mittel rund 0,01 mm. In einem Entladungsrohr mit eingewogener Salzmenge muss aber der minimale Druck, bei dem das Spektrum des betreffenden Salzdampfes noch deutlich erregt werden kann, merklich grösser, im Falle von HgCl₂ z. B. 0,2 mm sein (vgl. früher). Dieser Druck ist offenbar für die absolute (praktische) Nachweisbarkeit eines Salzdampfes massgebend. Da sich das Volumen eines mit Aussen-
elektroden versehenen Entladungsrohres leicht auf 1 cm³ herabsetzen

¹⁾ *K. Niwa*, J. Fac. Sc. Hokkaido Univ. Japan, [III] 3, 17 (1940).

²⁾ Eine vollständige Zusammenstellung der Dampfdruckmessungen an den Quecksilberhalogeniden findet sich bei: *K. K. Kelley*, U. S. Dep. Int. Bureau Mines, Bull. 383 (1935).

lässt¹⁾, so beträgt die für den emissionsspektroskopischen Nachweis benötigte minimale Menge an HgCl_2 etwa 3γ , ein Wert, der der Grössenordnung nach auch für andere der hier untersuchten Salze (HgJ_2 , CdJ_2 , ZnJ_2) gefunden worden ist.

Vergleichshalber seien hier für einige Atome die minimalen Mengen angegeben, die für den emissionsspektroskopischen Nachweis des betreffenden Elementes erforderlich sind.

In der Flamme ²⁾	Cd 37γ , Hg 70γ , Na $0,07 \gamma$
Im Bogen ³⁾ :	Ag $0,1 \gamma$
Im kondensierten Funken ³⁾ :	Cd $10^{-4} \gamma$, Li $10^{-3} \gamma$.

Zusammenfassung.

Es wird der minimale Sättigungsdruck bestimmt, bei dem sich die Salzdämpfe der Halogenide von Quecksilber, Cadmium und Zink auf Grund ihrer charakteristischen Bandenspektren in einem mit Aussenelektroden versehenen Entladungsrohre noch nachweisen lassen. Der mittlere Wert der minimalen Sättigungsdrucke beträgt $0,01 \text{ mm}$. Die untere Grenze für die absolute Nachweisbarkeit liegt im Falle von HgCl_2 bei ca. 3γ .

Es ist mir ein angenehmes Bedürfnis, Herrn Professor Dr. *H. von Halban* für die gastliche Aufnahme, die ich während meines Aufenthaltes in der Schweiz im physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich erfahren durfte, und Herrn P.-D. Dr. *K. Wieland* für Anleitung und freundliche Hilfe bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit bestens zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
Mai 1946.

¹⁾ *K. Wieland*, *Helv.* **26**, 1940 (1943).

²⁾ *H. Lundegårdh*, „Die quantitative Spektralanalyse der Elemente“, Verlag G. Fischer (1929).

³⁾ Entnommen aus einer Zusammenstellung von: *P. Swings*, „La spectroscopie appliquée“, Paris (1935).