

blem der Gewebelastung durch unerwünschte Streustrahlung oder das der Dosierung bei Bestrahlung von Knochengewebe lösbar sein. Die Methode der Messung von Gesamtintensitäten, beispielsweise mit Bleiglas, verspricht für den Physiker manchen Vorteil. Auf einfache Weise könnten dadurch Absorptions- und Streuvorgänge an Röntgenstrahlen ausgemessen werden. Ferner ergeben sich Vorzüge gegenüber den Luft-Ionisationskammern durch eine höhere Empfindlichkeit bei nach oben praktisch unbegrenztem Meßbereich, ein beliebig geformtes Meßvolumen ohne begrenzende Wände

(wodurch beispielsweise die Einführung in Körperhöhlen leichter möglich wird) und bei organischen Substanzen durch eine sehr geringe Trägheit. Bezüglich Konstanz und Reproduzierbarkeit wird dagegen wohl die Luftkammer — wenigstens zur Zeit noch — überlegen sein. Von den verschiedenen Festkörpermethoden scheint gegenwärtig die Ausnutzung der Lumineszenz in der Dosimetrie den meisten Erfolg zu versprechen. Da die Messung von Widerstandsänderungen den geringsten apparativen Aufwand erfordert, sollte eine Weiterentwicklung in dieser Richtung besonders gefördert werden.

Über die Absorptionsspektren der Chinone

Von HERMANN HARTMANN und ERNST LORENZ

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 7a, 360–369 [1952]; eingegangen am 9. Oktober 1951)

Die Spektren der Dioxanlösungen von 30 Chinonen und 2 Anthronen werden mitgeteilt. Bei der Diskussion ergibt sich für die Klasse der Acenchinone eine „Teil-systemregel“. Diese Regel war vorher an Hand molekularphysikalischer Überlegungen erwartet worden.

Nachdem Förster¹ zuerst das Problem der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe systematisch mit den Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie behandelt hatte, sind bei der Deutung der Spektren dieser Verbindungen große Fortschritte erzielt worden. Insbesondere das Spektrum des Grundkörpers Benzol ist heute schon so gut untersucht, wie sonst nur die Spektren wesentlich einfacherer Verbindungen.

Das nächstschwierigere Problem, nämlich das der ungesättigten Systeme mit einer Carbonylgruppe hat der eine von uns kürzlich untersucht² und dabei hat sich gezeigt, daß man das Auftreten, die Lage und die geringe Intensität der diesen Verbindungen eigenen langwelligen Carbonylbande verstehen kann, wenn man von folgender Vorstellung ausgeht:

Die tiefliegenden Terme der π -Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören im wesentlichen zu Elektronenkonfigurationen, bei denen je ein Elektron eine p_z -Eigenfunktion der Kohlenstoffatome besetzt. Dieser Typ von Elektronenkonfigurationen, den wir im folgenden mit dem Symbol I bezeichnen, tritt bei ungesättigten

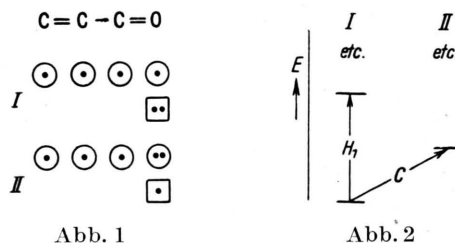


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Elektronenkonfigurationen von ungesättigter Carbonylverbindungen.

Abb. 2. Termenschema zu Abb. 1.

¹ Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B 41, 287 [1938].

² H. Hartmann, Z. physik. Chem. 195, 58 [1950].

Anm. b. d. Korrektur (zu Fußnote 2): Inzwischen hat auch F. J. Taboury (J. Chim. physique 47, 740 [1950]) dieselbe Anschauung vertreten und neues experimentelles Material beigebracht.

Carbonylverbindungen ebenfalls auf, und insbesondere gehört zu ihm jeweils der Grundzustand der Moleküle. Daneben sind aber bei diesen Verbindungen auch Elektronenkonfigurationen von einem Typ II möglich, der aus I dadurch hervorgeht, daß eines der beiden Elektronen, die in I eine mit ihrer Symmetrieachse in der Molekülebene liegende p-Funktion besetzen, in die p_z-Funktion des Sauerstoffatoms überführt wird, so wie das in Abb. 1 für die Konfiguration C = C — C = O angedeutet ist. Wie in der angegebenen Stelle gezeigt worden ist, liegt der tiefste Term zur Konfiguration II im allgemeinen tiefer als der erste angeregte Term zur Konfiguration I (Abb. 2) und deshalb tritt neben der ersten „normalen“ Bande H₁ die bei noch längeren Wellen liegende Carbonylbande C auf.

Die geringe Intensität der Carbonylbande ist darauf zurückzuführen, daß die Terme zu II zu einer anderen Darstellung der Symmetriegruppe des π-Elektronen tragenden Molekülteils gehören, als die zu I, und daß deshalb ein Übergangsverbot besteht, das nur bei gleichzeitigen Schwingungsübergängen durchbrochen werden kann.

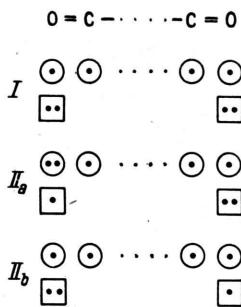


Abb. 3

Abb. 3. Elektronenkonfigurationen bei ungesättigten Verbindungen mit zwei Carbonylgruppen.

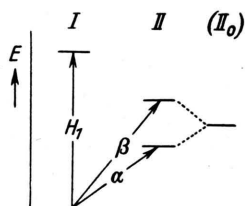


Abb. 4

Abb. 4. Termschema zu Abb. 3.

An der angegebenen Stelle haben wir auch schon darauf hingewiesen, daß bei ungesättigten Verbindungen mit zwei Carbonylgruppen, so, wie wir es in Abb. 3 dargestellt haben, jeweils zwei Elektronenkonfigurationen vom Typ II, unterschieden durch II_a und II_b, existieren, die in der Regel in nullter Näherung miteinander entartet sind, so daß die Terme zu II jeweils paarweise auftreten sollten. In Abb. 4 haben wir schematisch den unteren Teil des Termsystems dargestellt. Neben der ersten Hauptbande H₁ sollten bei konjugierten

Dicarbonylverbindungen also zwei langwellige schwache Banden auftreten, die den Übergängen von α und β entsprechen.

Tatsächlich sind bei der einfachsten Verbindung der betrachteten Art, dem Diacetyl, zwei schwache langwellige Banden vorhanden³, aber auch bei p-Benzochinon sind seit langer Zeit zwei schwache langwellige Banden vor der ersten „starken“ Bande bekannt. Als stark bezeichnen wir dabei Banden, wenn sie etwa die Intensität der langwelligsten Kohlenwasserstoffbanden haben. Wir vertreten deshalb die Meinung, daß die Banden des Benzochinons den Übergängen der Abb. 4 so zuzuordnen sind, wie es in Abb. 5 angegeben ist.

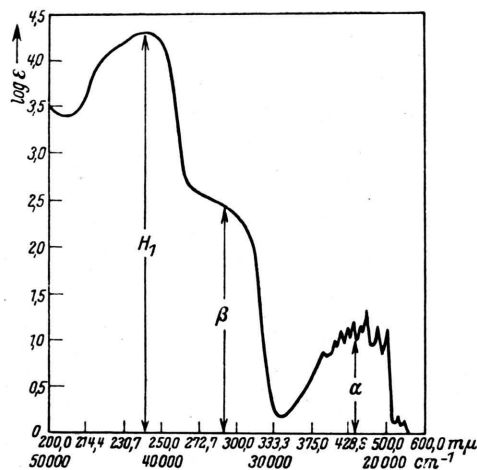


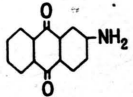
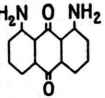
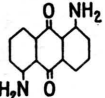
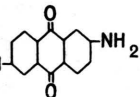
Abb. 5. Zuordnung der Banden des p-Benzochinons bei 238, 286 und 455 mμ zu den Übergängen H₁, β und α. (Spektrum nach F. W. Kingstedt, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 176, 1550 [1923].)

Um diese unsere Auffassung von der Bedeutung der Chinonbanden zu prüfen, benötigten wir ein umfangreiches und homogenes Material von Absorptionsspektren chinoider Verbindungen. Wir haben deshalb (s. experimenteller Teil) die in Tab. 1 zusammengestellten 32 Chinone und Chinonderivate und zwei verwandte Verbindungen vom Benzanthrontyp untersucht. Sie wurden zum Teil selbst hergestellt, alle besonders sorgfältig gereinigt und ihre Absorptionsspektren in Lösung ermittelt. In Anbetracht der meistens sehr geringen Löslichkeit konnten wir in der Regel nur bis log ε = 1,5 bis 2 herunter messen.

Wir diskutieren nun die einzelnen Gruppen von Verbindungen.

³ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Schüler.

Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in $m\mu$	Kurvennummer	Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in $m\mu$	Kurvennummer
	Benzol-1.4-chinon (<i>p</i> -Benzochinon) 238; 286; 455	1		Anthracen-1.4;9.10-dichinon (1.4;9.10-Anthradichinon) 247; 342; ~ 470	15
	Naphthalin-1.4-chinon (Naphthochinon) 249; 327; ~ 420	2		Pentaphen-5.14;8.13-dichinon (1.2-Phthalylanthracen-9.10-chinon) 271; 400	16
	Anthracen-9.10-chinon (Anthrachinon) 251; ~ 265; ~ 275; 323; ~ 400	3		Benzanthron 250; 282; 303; 387	17
	Anthracen-1.4-chinon (1.4-Anthrachinon) 260; 285; 294; 343; 359; 405; ~ 500	4		2.3-Benzo-benzanthron 285; 303; 324; 391	18
	Tetracen-5.12-chinon 247; 282; 292; ~ 310; ~ 395; ~ 480	5		1-Chlor-anthrachinon 250; 334; ~ 400	19
	Pentacen-6.13-chinon 300; 403	6		2-Chlor-anthrachinon 256; 275; 324; ~ 400	20
	Tetraphen-7.12-chinon (1.2-Benzo-anthracen-9.10-chinon) 247; 283; ~ 336; ~ 370; 392	7		1.8-Dichlor-anthrachinon 256; 340; ~ 400	21
	1.2.3.4-Tetrahydroanthracen-9.10-chinon 247; 267; 327; ~ 400	8		1.5-Dichlor-anthrachinon 256; 341; ~ 400	22
	1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-tetracen-5.12-chinon 256; 263; ~ 280; 339; ~ 420	9		1-Nitro-anthrachinon 254; 322; ~ 400	23
	3.4;8.9-Dibenz-pyren-5.10-chinon ~ 285; 332; ~ 408; 432; 461	10		1.5-Dinitro-anthrachinon 258; 322; ~ 400	24
	Anthanthren-6.12-chinon (Anthanthron) 275; 339; 354; 446; 474	11		2-Oxy-anthrachinon 266; 282; 330	25
	3.4;9.10-Dibenz-pyren-5.8-chinon 250; 274; 301; 389; 468; 490	12		1.5-Dioxy-anthrachinon 255; ~ 282; 422; 360	26
	Phenanthren-9.10-chinon 260; 313; 395; ~ 490	13		2.6-Dioxy-anthrachinon 269; 296; 341	27
	Biphenyl-4.4-chinon (Biphenochinon) (224); 252; 263; 391; ~ 500	14		1-Amino-anthrachinon 245; ~ 270; 305; 468	28

Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in m μ	Kurvennummer
	2-Amino-anthrachinon 248; 281; 295; ~ 325; 422	29
	1,8-Diamino-anthrachinon 250; ~ 280; ~ 320; 435; 458; 490; ~ 580	30
	1,5-Diamino-anthrachinon 275; 482	31
	2,6-Diamino-anthrachinon 281; 333; 384	32

Tab. 1. Die untersuchten Chinone und die Lagen ihrer Banden. (Bei den Formeln wurden nur, wenn eine Verbindung aromatische und durchhydrierte Ringe gleichzeitig enthält, die Doppelbindungen eingezeichnet.)

1. Acenchinone und verwandte Verbindungen

Bei der Betrachtung der Spektren der Acenchinone, Abb. 6 und 7, Kurve 1—6, und der Hydroacenchinone, Abb. 8, Kurve 8 und 9, stellt man fest, daß deren langweiliger Teil eine auffallende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Teil des *p*-Benzochinonspektrums besitzt. Am langweiligen Teil liegt jeweils eine „Schulter“, die der β -Bande des

p-Benzochinons entspricht, und auf diese folgt eine gut ausgebildete Bande, deren Intensität etwa der der H_1 -Bande des *p*-Benzochinons entspricht. Sowohl die Schulter als die Hauptbande sind in $\log \epsilon$ bei den höheren Acenchinonen um etwa 0,5 niedriger als bei *p*-Benzochinon. Wir glauben, aus der Gleichartigkeit der Spektren den Schluß ziehen zu können, daß die Schulter jeweils dem Übergang β und die Hauptbande dem Übergang H_1 entspricht.

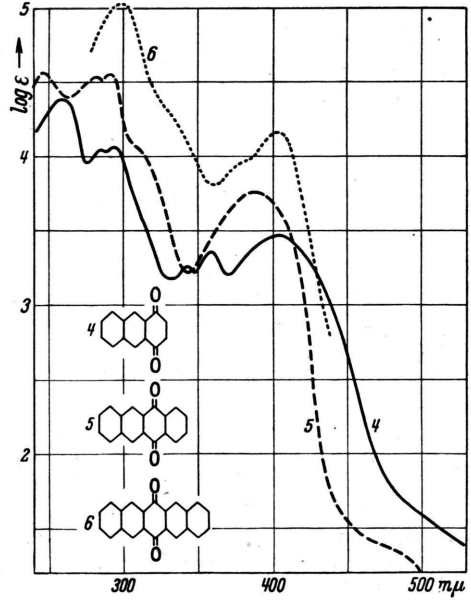


Abb. 7.

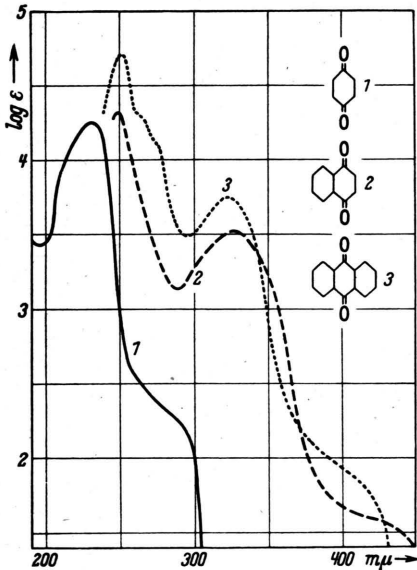


Abb. 6.

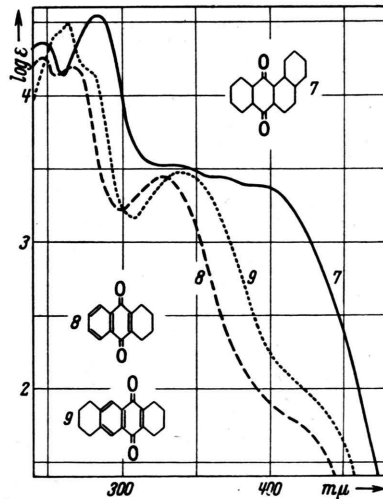


Abb. 8.

Eine sehr bemerkenswerte Tatsache stellen wir fest, wenn wir uns nun den Hauptbanden H_1 zuwenden. Wir haben in Abb. 9 die Lagen und Höhen der Maxima der Hauptbanden dargestellt. Dabei ist auf den ersten Blick eine Gruppenbildung zu erkennen. Wir hatten gerade *diese* Gruppenbildung erwartet und zwar auf Grund folgender Gedankengänge:

Nach unserer Auffassung vom Ursprung der schwachen Banden stellt die jeweilige Hauptbande die längstwellige „normale“ Bande dar. Sie entsteht durch Übergang zwischen den beiden niedrigsten Termen zur Elektronenkonfiguration I, die der Elektronenkonfiguration eines entsprechenden Dimethidkohlenwasserstoffes durchaus analog ist. Für diese niedrigsten Terme sind aber, wie Förster gezeigt hat, in erster Linie die nichtangeregten kanonischen Strukturen verantwortlich. Bei irgendeinem Acenchinon sind die CO-Doppelbindungen bei jeder nichtangeregten Struktur „lokalisiert“. Wenn man die Störungsrechnung zur

sollten. Danach sollte *p*-Benzochinon (maximales Teilsystem: Äthylengruppierung) eine Gruppe für sich bilden, Naphthochinon, Anthracen-9.10-chinon, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-9.10-chinon und 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-tetracen-5.12-chinon (maximales Teilsystem: Benzolgruppierung) sollten eine zweite Gruppe bilden und schließlich sind in einer dritten noch langwelligeren Gruppe Tetracenchinon, Pentacenchinon und 1.4-Anthrachinon (maximales Teilsystem: Naphthalingruppierung) zu erwarten. Das ist aber genau die Gruppenbildung, die wir beobachten.

Außer den genannten Stoffen sollte auch Tetraphenchinon in die dritte Gruppe zu liegen kommen. Das ist tatsächlich der Fall, wenn auch bei diesem Stoff das Bandenmaximum weniger klar zu erkennen ist. Besonders interessant ist auch die nichtchinoide Verbindung Benzanthron. Auch bei diesem Molekül ist die Carbonylbindung natürlich bei allen nichtangeregten Strukturen lokalisiert. Das „Teilsystem“ ist in diesem Fall

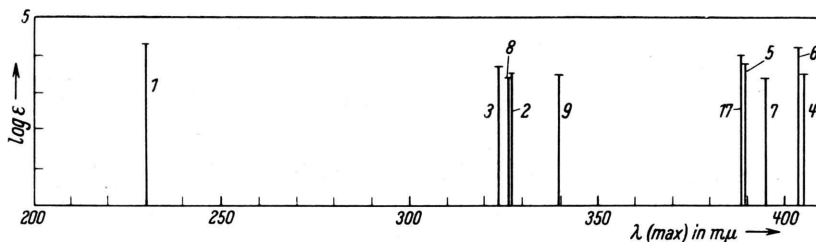
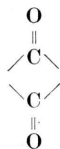


Abb. 9. Lagen und Höhen der Maxima der Hauptbanden der Kurven Nr. 1-9 und 17.

Ermittlung der Termlagen mit den nichtangeregten Strukturen allein durchführt, sieht man sofort, daß das zur Folge hat, daß die Gruppierung



wie ein Isolator wirkt. Ein Acenchinon sollte also, soweit die Näherung der nichtangeregten Strukturen brauchbar ist, so absorbieren, als ob die durch die CO-Gruppen getrennten Systeme absorbieren würden. Daraus folgt aber, daß die Lage der längstwelligsten normalen Bande durch das größte der Teilsysteme bestimmt sein muß und daß insbesondere Chinone dieser Gruppe, die in dem maximalen Teilsystem übereinstimmen, ihre H_1 -Bande an derselben Stelle im Spektrum haben

1-Phenyl-naphthalin. Da zwischen den beiden Ringsystemen des 1-Phenyl-naphthalins bei allen nichtangeregten Strukturen nie eine Doppelbindung besteht, sollte dieser Stoff ähnlich wie Naphthalin absorbieren und das Benzanthron sollte also in die dritte Gruppe gehören. Dies ist auch der Fall.

Benzanthron sollte außerdem als Monocarbonylverbindung, wie Aceton und seine Derivate, nur eine Carbonylbande aufweisen. Tatsächlich fehlt an dem Anstieg der starken Benzanthronbande die schulterförmige β -Bande.

Die absoluten Lagen der H_1 -Banden entsprechen Termdifferenzen, die durchschnittlich um 25% kleiner sind als die der ersten Anregungsenergien der maximalen Teilsysteme. Die Banden sind gegen die längstwelligsten Banden der freien Teilsysteme jeweils etwas nach längeren Wellen verschoben. Das ist verständlich, wenn man be-

denkt, daß auch bei Kohlenwasserstoffen die alleinige Berücksichtigung nichtangeregter Strukturen zwar die Verhältnisse qualitativ richtig darzustellen gestattet, zur quantitativen Verbesserung aber die geringe Mitbeteiligung angeregter Strukturen besonders bei der Berechnung des ersten angeregten Terms als Korrektur berücksichtigt werden muß. Auch bei den Acenchinonen spielen also angeregte Strukturen in geringem Maß eine Rolle, wenn auch die Erscheinungen im großen vorwiegend durch die nichtangeregten Strukturen allein bestimmt werden.

2. Höher kondensierte Chinone

Bei den höher kondensierten Chinonen Abb. 10, Kurve 10 bis 12, sind die Löslichkeiten so gering, daß wir nur etwa bis $\log \epsilon = 2,8$ messen konnten. Die β -Bande ist erst unterhalb dieser Intensität zu erwarten, wir sehen also bei den Spektren nur die starken Banden. Vergleicht man etwa das Spektrum des Anthanthrenchinons (Kurve 11) mit dem des Grundkohlenwasserstoffs Anthanthren (Abb. 11, Kurve 11a), das wir nach Clar⁴ wiedergegeben haben, so bemerkt man eine große Ähnlichkeit. Das Chinonspektrum ist gegenüber dem Kohlenwasserstoffspektrum lediglich etwas nach längeren Wellen verschoben. Von einer Ähnlichkeit des Chinonspektrums mit dem Spektrum des „Teilsystems“ Naphthyl-naphthalin, dessen längstwellige Bande nicht sehr von der des Naphthalins in ihrer Lage verschieden sein dürfte, kann man kaum sprechen. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den beiden Dibenzpyrenchinonen. In der Gruppe der höher kondensierten Chinone liegen also ganz andere Verhältnisse vor als in der Gruppe der Acenchinone.

Daß von einer Isolatorwirkung der CO-Gruppen bei diesen Chinonen kaum etwas zu merken ist, kann man qualitativ verstehen, wenn man die in Tab. 2 zusammengestellten Zahlen betrachtet. Wir haben dort für typische Acenchinone und für von uns untersuchte höher kondensierte Chinone die Zahlen der nichtangeregten Strukturen (mit lokalisierten CO-Doppelbindungen) und die Zahlen der Strukturen angegeben, bei denen die beiden O-Atome durch einen Bindungsstrich verbunden, die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen aber lokalisiert sind. Die letzteren Strukturen stellen zwar nur einen bestimmten

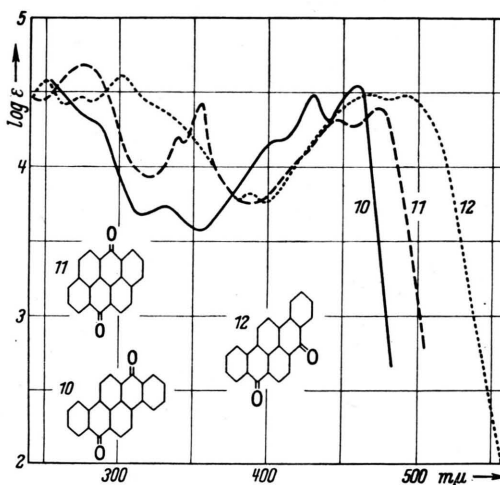


Abb. 10.

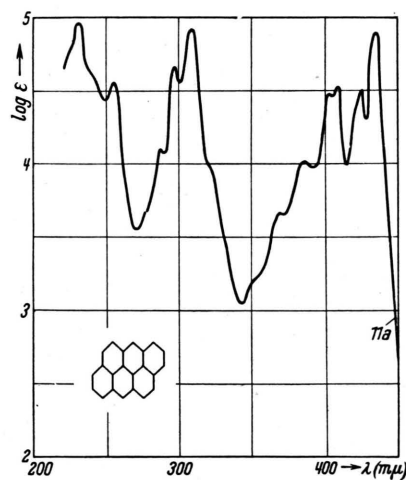


Abb. 11.

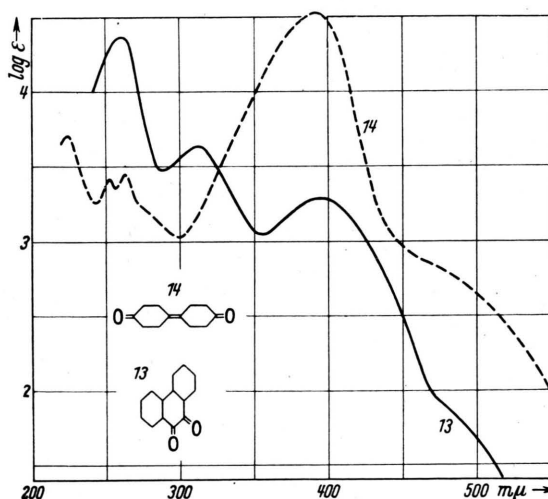


Abb. 12.

⁴ E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 604 [1940].

	Z_{CO}	Z_{OO}
Naphthochinon	2	3
Anthrachinon	4	4
Tetracenchinon	6	5
Pentacenchinon	9	6
Anthanthrenchinon	9	14
Dibenzpyrenchinon	12	14

Tab. 2. Z_{CO} : Zahl der nichtangeregten Strukturen; Z_{OO} : Zahl der O-O-Strukturen.

Typ angeregter Strukturen dar, man sieht aber immerhin aus der Tab. 2, daß bei den Acenchinonen, einfach durch die Geometrie der Atomanordnung bedingt, die Zahl der nichtangeregten Strukturen zu der der O-O-Strukturen sich günstiger verhält als bei den untersuchten höher kondensierten Chinonen. Deshalb werden bei den letzteren die angeregten Strukturen im allgemeinen von vorneherein auch stärker an den Zuständen beteiligt sein, als bei den Acenchinonen. Es verliert daher die bei den Acenchinonen infolge der Vorherrschaft der nichtangeregten Strukturen gültige Teilsystemregel hier ihre Gültigkeit.

Ein weiteres, natürlich nur sehr qualitativ zu wertendes Argument dafür, daß zumindest am Grundzustand der Acenchinone die in CO lokalisierten Strukturen stärker vertreten sind als an den Grundzuständen der höher kondensierten Chinone, ergibt sich aus der Beobachtung, daß in der Reihe der Acenchinone die Redoxpotentiale sehr schnell abnehmen, während die untersuchten höher kondensierten Chinone alle leicht verküppbar sind. Der chinoide Zustand ist bei den Acenverbindungen gegenüber dem benzoiden sehr bevorzugt im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den höher kondensierten Verbindungen.

Daß die höher kondensierten Chinone nicht der Teilsystemregel folgen, gibt auch Veranlassung zu der interessanten Schlußfolgerung, daß die Bevorzugung der nichtangeregten Strukturen bei den Acenchinonen nicht etwa auf ein in seiner Größe von dem C-C-Austauschintegral stark abweichendes Austauschintegral zwischen C und O zurückzuführen ist⁵.

⁵ Vgl. H. Hartmann u. G. Fritz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 184 [1951].

⁶ Vgl. dazu die Messungen und Deutungsversuche

3. Phenanthrenchinon, Biphenochinon und Dichinone

Obwohl Phenanthrenchinon (Abb. 12, Kurve 13) als Orthochinon sicher nicht ohne weiteres mit den bisher behandelten Chinonen in eine Reihe gestellt werden kann, zeigt sein Spektrum doch die charakteristische Schulter. Das Spektrum des Biphenochinons (Abb. 12, Kurve 14) ist dem des *p*-Benzochinons durchaus analog. Auf eine langwellige Schulter folgt eine gut ausgeprägte Haupt-

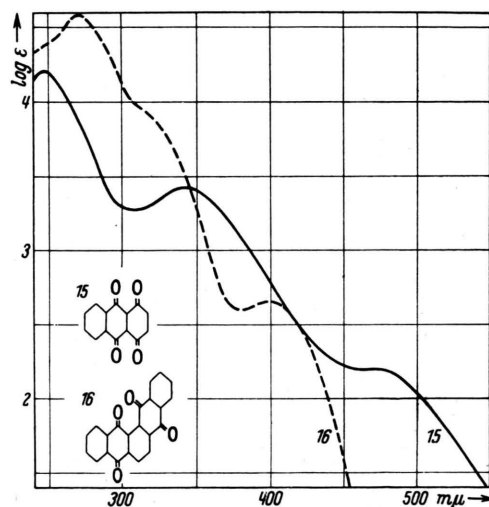


Abb. 13.

bande. Sowohl die Schulter als auch die Hauptbande sind gegenüber dem Benzochinon nach langen Wellen verschoben. Die Ergebnisse von Störungsrechnungen, die wir für Biphenochinon und Benzochinon ausgeführt haben, werden wir an anderer Stelle veröffentlichen. Auf eine Diskussion der mitgeteilten Dichinonspektren (Abb. 13, Kurve 15 und 16) sowie von Benzanthron und 2.3-Benzo-benzanthron (Abb. 14) verzichten wir an dieser Stelle.

4. Substituierte Anthrachinone

Wir haben Nitro-, Chlor-, Oxy- und Aminoanthrachinone untersucht und gefunden, daß die Chlor- und Nitroanthrachinone (Abb. 15 und 16) einerseits und die Oxy- (Abb. 17) und Aminoanthrachinone (Abb. 18 und 19) andererseits zwei Gruppen bilden, von denen die erste verhältnismäßig übersichtlich ist, während die Deutung der Spektren der zweiten Gruppe im Augenblick noch kaum möglich zu sein scheint⁶.

von Alan Morton u. W. Trevor Earlam an Oxyanthrachinonen, J. chem. Soc. [London] **1941**, 159.

Die Spektren aller untersuchten Chlor- und Nitroanthrachinone haben eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Anthrachinons. Die β -Bande und die H_1 -Bande treten bei diesen Derivaten fast an denselben Stellen und mit denselben Intensitäten auf, wie bei Anthrachinon. Auch wenn die Substituenten in 1-Stellung stehen, machen sich keine besonderen Effekte bemerkbar. Auf die Diskussion von Einzelheiten wollen wir hier noch verzichten.

Die Diskussion unserer Spektren hat wohl gezeigt, daß die vorgeschlagene Deutung viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Selbstverständlich — und das brauchen wir eigentlich nicht erst zu be-

tonen — ist jeder Versuch einer Deutung der Spektren so komplizierter Moleküle mit Unsicherheiten belastet, und wir haben aus diesem Grund die Absicht, sowohl das experimentelle Material (vor allem in Richtung auf die α -Banden) zu erweitern, als auch die mitgeteilten Überlegungen durch molekularphysikalische Rechnungen zu vertiefen.

Experimentelles

Zur Orientierung wurden die Spektren sämtlicher Chinone zunächst nach der Hartley-Baly-Methode in der üblichen Versuchsanordnung mit einem Steinheil-Dreiprismen-Spektrographen (sichtbar) und einem QU 24 (UV) aufgenommen. Quantitative Messungen

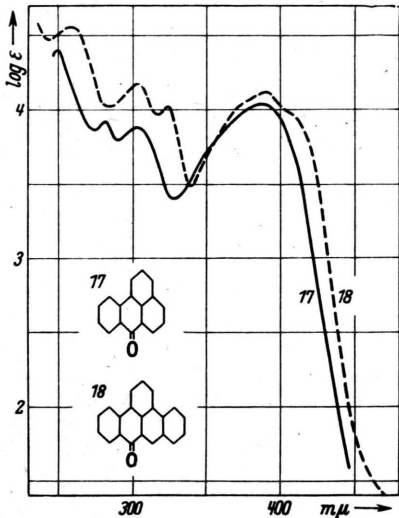


Abb. 14.

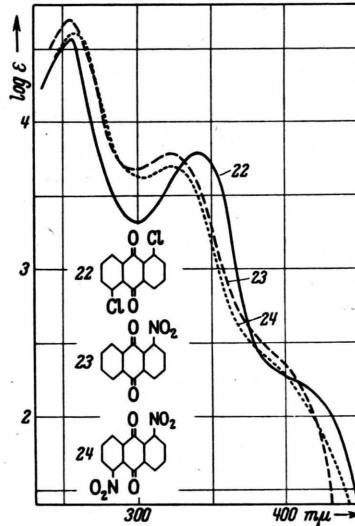


Abb. 16.

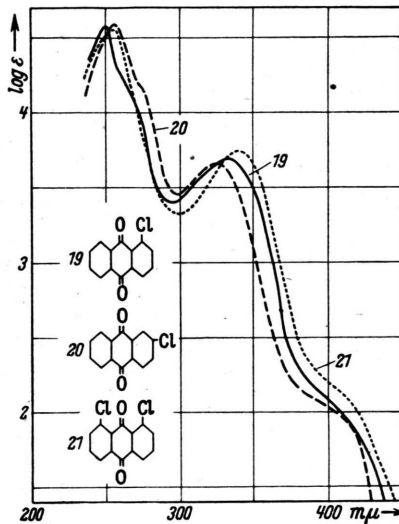


Abb. 15.

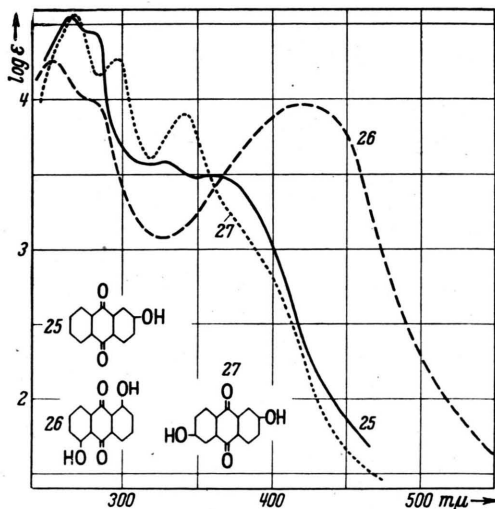


Abb. 17.

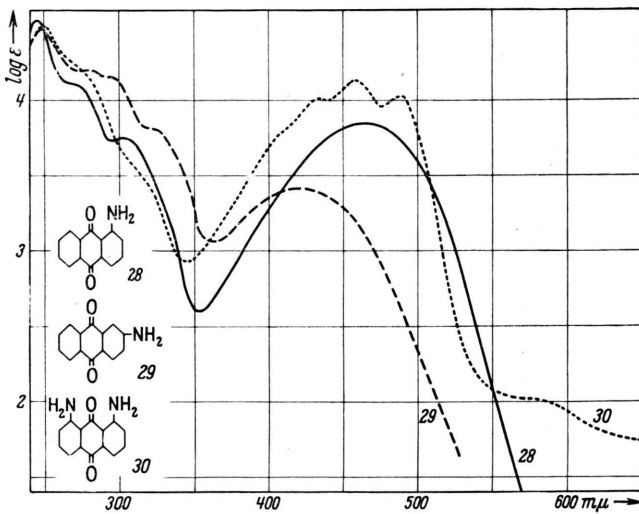


Abb. 18.

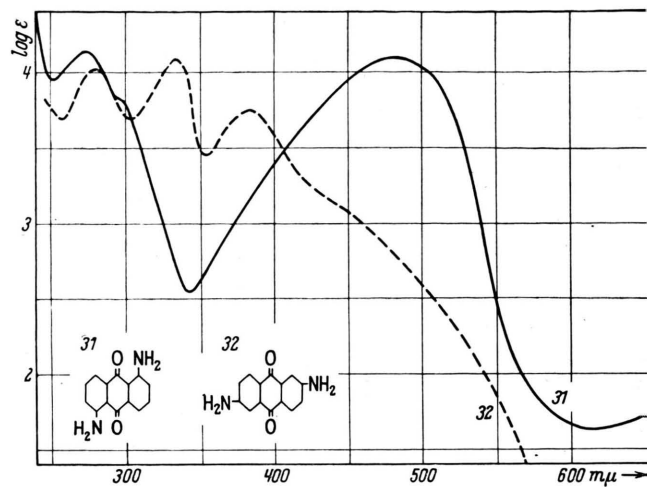


Abb. 19.

wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer durchgeführt⁷. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist bis zu Werten von $E = 1,0$ bis $1,5$ recht gut, darüber etwas unsicher. Nach Möglichkeit wurden daher die Lösungen so gewählt, daß größere Extinktionen als $1,5$ nicht auftraten. Die Abstände der Meßpunkte betragen $2-4 \text{ m}\mu$.

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel kam, um annähernd vergleichbare Bedingungen zu erhalten, durchweg Dioxan zur Verwendung. Es erschien seiner für alle Stoffe hinreichenden Löslichkeitseigenschaften und seines Dipolmomentes 0 wegen als besonders geeignet. Das Handelsprodukt wurde zwei Tage über Natrium getrocknet und sodann zweimal unter Feuchtigkeitsausschluß mit Natrium in einer Kolonne innerhalb eines zehntel Grades fraktioniert, wobei das Natrium auch nach längerer Zeit noch blank blieb. Zur weiteren Reinigung wurde es $\frac{2}{3}$ ausgefroren und von der Mutterlauge getrennt. Die Durchlässigkeitsgrenze des so behandelten Dioxans lag in Schichtdicken von ca. 1 cm bei 2340 \AA .

Herstellung der Lösungen: Die Lösungen wurden in allen Fällen durch genaues Einwiegen der der gewünschten Konzentration entsprechenden Menge Substanz erhalten. Zunächst wurde stets die konzentrierteste Lösung hergestellt, aus der dann durch Verdünnen die entsprechenden Lösungen kleinerer Konzentrationen gewonnen wurden. Die Konzentration der Lösungen betrug im allgemeinen 10^{-2} bzw. $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$.

Darstellung und Reinigung der Präparate: Sämtliche Präparate wurden sorgfältig gereinigt. Ein Stoff

⁷ Für die freundliche Erlaubnis zu Messungen am Beckman-Spektralphotometer sind wir Herrn Prof. Felix und Herrn Dr. Rauen (Physiologisch-chemisches Institut der Univ. Frankfurt a. M.) sowie Herrn Dr. Fischer (Metallgesellschaft Frankfurt a. M.) zu Dank verpflichtet.

wurde als rein betrachtet, wenn nach wiederholtem Umkristallisieren sein Schmelzpunkt unverändert blieb und die visuelle oder mikroskopische Betrachtung einheitliche und wohldefinierte Kristalle ergab.

1,4-Anthrachinon wurde im wesentlichen nach Dienel⁸ über das Salz des 1-Oxy-4-amino-anthrachinons hergestellt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden lange gelbe Nadeln vom Schmp. 212° erhalten. Tetracenchinon wurde aus Tetracen durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig hergestellt. Die in glatter Reaktion entstehenden, in der Hitze schwer löslichen Kristalle wurden aus Eisessig umkristallisiert, man erhält lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. $293-294^{\circ}$.

1,4,9,10-Anthradichinon wurde nach Dimroth, Friedemann und Kämmerer⁹ aus Chinizarin durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig dargestellt. Die rotbraunen Kristalle wurden dreimal aus wenig Nitrobenzol bei 90° , schließlich aus Monochlorbenzol bei der gleichen Temperatur umkristallisiert. Dabei erhielten wir strohgelbe Kristalle vom Schmp. $210-212^{\circ}$.

Pentaphen-5,14;8,13-dichinon wurde in geringfügiger Abwandlung nach Scholl und Neumann¹⁰ durch Oxydation von 4,4';9,10-Dibenz-pyrenchinon dargestellt. Den zur Reaktion notwendigen feinen Verteilungsgrad stellten wir durch Lösen von $7,5 \text{ g}$ *iso*-Dibenzpyrenchinon in ca. 700 cm^3 Nitrobenzol und schnelles Abkühlen durch Eis her.

Diphenochinon wurde aus Benzidin durch Verkohlen der Diazoverbindung zu 4,4'-Dioxy-diphenyl und anschließende Oxydation mit PbO_2 in Benzol

⁸ H. Dienel, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 927 [1906].

⁹ O. Dimroth, O. Friedemann u. H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 485 [1920].

¹⁰ R. Scholl u. H. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 [1922].

nach Willstätter und Kalb¹¹ dargestellt. Rotbraune feine Nadeln vom Zersetzungspunkt 164°.

Die übrigen Stoffe wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls durch Sublimation (Tetraphenchinon u. a.) oder durch Wasserdampfdestillation (Naphtochinon) gereinigt.

Durch das großzügige Entgegenkommen von

¹¹ R. Willstätter u. L. Kalb, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1235 [1905].

Herrn Prof. Zerweck und Herrn Dr. Ritter war es uns möglich, einen Teil der Substanzen im wissenschaftlichen Laboratorium der Casella-Farwerke, Frankfurt a. M.-Mainkur, herzustellen, während sämtliche substituierten Anthrachinone sowie eine Anzahl der übrigen Chinone uns vom gleichen Werk zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür sowie für die wertvolle Unterstützung, die Herr Dr. Ritter uns mit Rat und Tat zukommen ließ, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank sagen.

Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ

Von J. KRUG und L. SIEG

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **7 a**, 369–371 [1952]; eingegangen am 22. Dezember 1951)

Die α - und β -Modifikationen des CuBr und CuJ wurden röntgenographisch untersucht und plausible Strukturen dafür angegeben.

Im Hinblick auf geplante Arbeiten über Leitfähigkeit, Leitfähigkeitsmechanismus und Fehlordnung in Mischkristallen von Silberbromid und Silberjodid mit den entsprechenden Cupro-Verbindungen schien es wichtig, die Kristallstruktur der verschiedenen Modifikationen des CuBr und CuJ eingehender zu untersuchen.

CuBr ist, wie Tubandt, Reinhold und Jost¹ feststellten, trimorph; die γ -Modifikation, die bis 391°C stabil ist, kristallisiert im Zinkblendegitter², über die Struktur der zwischen 391°C und 470°C und zwischen 470°C und 488°C, dem Schmelzpunkt, existierenden β - und α -Form war bisher nichts bekannt.

CuJ ist gleichfalls trimorph³; auch hier hat die γ -Modifikation Zinkblendegitter⁴, die zwischen 402°C und 440°C stark doppelbrechende β -Modifikationen und die darauf bis zum Schmelzpunkt 602°C auftretende kubische α -Form konnten von Tubandt, Rindtorff und Jost⁵ wohl optisch bestätigt, aber nicht mit elektrischen Messungen gegeneinander abgegrenzt werden.

Die Darstellung der verwendeten Präparate schloß sich eng an die Vorschriften von Tubandt und Mitarbeitern^{1,5} an. Die Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Seemann-Heizkamera für Debye-Scherrer-Aufnahmen; ihr effektiver Durchmesser wurde durch Eichaufnahmen mit NaCl bestimmt. Verwandt wurde $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung mit Nickelfilter. Die Präparate wurden unter Vakuum in Quarzkapillaren eingeschmolzen. Die Temperatur konnte mit Thermoelementen kontrolliert werden. Die Vermessung der Interferenzen erfolgte in der üblichen Weise; ihre Intensitäten wurden bei α -CuJ und β -CuBr photometrisch bestimmt, bei β -CuJ und α -CuBr konnten sie wegen auftretender Rekristallisation nur visuell geschätzt werden. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der Formel $I \sim F^2 PLH$, wobei

$$F = \sum f_{\nu} \cdot e^{-b_{\nu} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot e^{-2\pi i (h x_{\nu} + k y_{\nu} + l z_{\nu})},$$

P der Polarisationsfaktor, L der Lorenz-Faktor und H die Flächenhäufigkeitszahl sind; der Tem-

¹ C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928].

² W. P. Davey, Physic. Rev. **19**, 248 [1922]; R. W. G. Wyckoff u. E. Posniak, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 30 [1922]; T. Barth u. G. Lunde, Norsk geol. Tidsskr. **8**, 281 [1925]; L. Végard u. G. Skofteland, Arch. Math. Naturvidensk. **45**, 163 [1942].

³ E. Quercigh, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **23**, 446, 711, 825 [1914].

⁴ Vgl. Anm. ² sowie G. Aminoff, Geol. Fören. Stockholm Förh. **44**, 444 [1922].

⁵ C. Tubandt, E. Rindtorff u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 195 [1927].